THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE

(CHIMIE MINERALE)

par

H. Férid AYEDI

Contribution à l'étude de l'oxydation des métaux alcalins par le dioxyde de soufre

Soutenue le 20 Mars 1973 devant la Commission d'examen

J. BESSON — Président

L. BONNETAIN, Ph. TOUZAIN — Examinateurs

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE SPECIALITE

(CHIMIE MINERALE)

par

H. Férid AYEDI

Contribution à l'étude de l'oxydation des métaux alcalins par le dioxyde de soufre

Soutenue le 20 Mars 1973 devant la Commission d'examen

J. BESSON — Président

L. BONNETAIN, Ph. TOUZAIN — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel Cau

PROFESSEURS TITULAIRES

ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
ARNAUD Paul	Chimie
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
BENOIT Jean	Radioélectricité
BERNARD Alain	Mathématiques pures
BESSON Jean	Electrochimie
BEZES Henri	Chirurgie générale
BLAMBERT Maurice	Mathématiques pures
BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
BONNET Georges	Electrotechnique
BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
BONNIER Etienne	Electrochimie Electrométallurgie
BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
BRAVARD Yves	Géographie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du Solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
CALAS François	Anat omie
CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHABAUTY Claude	Mathématiques pures
CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
CHATEAU Robert	Thérapeutique
CHENE Marcel	Chimie papetière
COEUR André	Pharmacie chimique
CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
CRAYA Antoine	Mécanique
DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DESRE Pierre	Métallurgie
DESSAUX Georges	Physiologie animale
DODU Jacques	Mécanique appliquée
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphilligraphie
FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
FELICI Noël	Electrostatique
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
GALISSOT François	Mathématiques pures
MM. GALVANI Octave	Mathématiques pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GERBER Robert	Mathématiques pures
GIRAUD Pierre	Géologie
KLEIN Joseph	Mathématiques pures
Mme KOFLER Lucie	Botanique et physiologie végétale
MM. KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie végétale
LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
LEDRU Jean	Clinique médicale B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOUP Jean	Géographie
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
MALGRANGE Bernard	Mathématiques pures
MALINAS Yves	Clinique obstétricale
MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
MASSEPORT Jean	Géographie
MAZARE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
NEEL Louis	Physique du solide
OZENDA Paul	Botanique
PAUTHENET René	Electrotechnique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
PERRET René	Servomécanismes
PILLET Emile	Physique industrielle
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
REULOS René	Physique industrielle
RINALDI Renaud	Physique
ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
SANTON Lucien	Mécanique
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et hygiène
SENGEL Philippe	Zoologie
SILBERT Robert	Mécanique des fluides
SOUTIF Michel	Physique générale
TANCHE Maurice	Physiologie
TRAYNARD Philippe	Chimie générale
VAILLAND François	Zoologie
VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M. VERAIN André	Physique
Mme VEYRET Germaine	Géographie
MM. VEYRET Paul	Géographie
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

BULLEMER Bernhard	Physique
HANO JUN-ICHI	Mathématiques pures
M. STEPHENS Michaël	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

BEAUDOING André	Pédiatrie
BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures
BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
BONNIER Jane	Chimie générale
MM. CARLIER Georges	Biologie végétale
COHEN Joseph	Electrotechnique
COUMES André	Radioélectricité
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
DEPORTES Charles	Chimie minérale
GAUTHIER Yves	Sciences biologiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE (suite)

MM.	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
MM.	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	DE ROUGEMONT Jacques	Neurochirurgie
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mle	AGNIUS-DELORS Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKI Elie	Physique
	BENSAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUVARD Maurice	Mécanique des fluides
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biolohie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Franis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	Joly Jean-René	Mathématiques pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques pures
MM.	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
	LACOUME Jean-Louis	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mle	PIERY Yvette	Biologie animale
MM.	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RENAUD Maurice	Chimie
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
MM.	SIDNEY STUARD	Mathématiques pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Hélène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

A Messieurs les Professeurs

J. BESSON

L. BONNETAIN

Témoignage de profonde gratitude

A mes parents

A ma femme

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués dans le Laboratoire de Chimie Minérale de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie -Institut National Polytechnique de Grenoble-.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur J. BESSON qui m'a fait bénéficier de ses connaissances incontestées en Chimie Minérale et plus spécialement en Cinétique Hétérogène.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur L. BONNETAIN qui s'est toujours intéressé à ce travail et a bien voulu participer au jury.

C'est Monsieur Ph. TOUZAIN, Maître-Assistant à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, qui m'a proposé le sujet de cette thèse. Il a dirigé mes travaux avec simplicité et efficacité tout en me faisant profiter de son expérience dans la délicate manipulation des métaux alcalins ; qu'il veuille bien accepter mes sincères remerciements.

Je remercie également tous mes camarades de laboratoire pour l'amical concours qu'ils m'ont apporté à travers de nombreuses discussions.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la participation de Madame SIBUET et Messieurs ESPAGNAC, FAVRE, ODDOS, PANINE, PASSIER pour la partie technique et Madame FABRY pour la réalisation de ce mémoire. Je les remercie tous très sincèrement.

INTRODUCTION

Le grand nombre de travaux consacrés à l'oxydation des métaux alcalins par des gaz simples et des gaz composés, nous ont conduit à étudier le comportement de quelques uns de ces métaux et de leur amalgame en atmosphère de dioxyde de soufre.

Ce travail est motivé par le fait qu'aucune étude complète et récente n'a été entreprise sur ce type d'oxydation. En effet, comme nous le verrons plus tard la littérature fait état de résultats qualitatifs le plus souvent contradictoires. De plus, aucune étude quantitative n'a été consacrée à cette réaction hétérogène.

Le présent mémoire comportera trois parties : les diverses techniques expérimentales utilisées pour l'établissement des lois cinétiques et destinées à la détermination des produits formés seront examinées dans la première partie. Nous envisagerons dans une deuxième partie la cinétique d'oxydation des métaux alcalins purs par le dioxyde de soufre. Enfin la troisième partie traitera des résultats cinétiques acquis sur l'oxydation de l'amalgame de sodium et celui de potassium par le dioxyde de soufre.

Chapitre I

GENERALITES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - GENERALITES

La cinétique des réactions gaz-solide peut être suivie par deux méthodes :

- la méthode thermogravimétrique
- la méthode manométrique

Notre choix, pour ce travail, s'est porté sur la seconde méthode car la mise en oeuvre d'un gaz corrosif comme le dioxyde de soufre exclut l'emploi de thermobalances classiques. Seule une thermobalance à ressort de silice -du type Mac Bain (1)- aurait pu convenir mais l'utilisation des métaux alcalins en aurait rendu l'usage extrêmement délicat.

La méthode manométrique consiste à déterminer la quantité de gaz consommée en cours de réaction à partir de mesure de pression dans un appareil à volume constant. Ce dernier a été choisi de telle sorte que la pression imposée au début de la réaction ne varie pas de plus de 10 % durant l'expérience.

Si on désigne par ΔP la variation de pression dans l'enceinte, S l'aire du métal soumise à la réaction, V_o la fraction de volume de l'appareil à la température ambiante T_o et V la fraction de volume de l'appareil portée à la température T pour laquelle la réaction est étudiée, le nombre de moles gazeuses ayant réagi par unité de surface au cours de la variation ΔP de pression est :

$$\Delta n = \frac{\Delta P}{S} \left(\frac{V_o}{RT_o} + \frac{V}{RT} \right)$$

II - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

II.1 - *Le sodium*(*) à 99,8 % de pureté est tout d'abord lavé à l'éther pour le débarrasser de l'huile dans laquelle il a été conservé puis introduit dans le tube T_1 (figure I) qui est alors scellé. Le vide ayant été fait dans tout l'appareil y compris T_1 et T_2, on procède à une première distillation sous un vide de 10^{-2} Torr, ce qui porte le sodium dans le tube T_2. Après séparation du premier ballon, par fusion du tube raccord, le métal est redistillé sous un vide de quelques 10^{-4} Torr dans le tube laboratoire. Après séparation du tube T_2, le métal est refondu pour obtenir une surface plane. La section du tube laboratoire, de l'ordre de 2 cm^2, définit la surface réagissante exempte de toute impureté (oxyde, hydroxyde ou huile).

II.2 - *Le potassium*(*) à 99,98 % est préalablement fondu à l'air dans un tube Pyrex afin de dégrader en partie l'huile dans laquelle il a été conservé. Une fois séparé de la couche d'impureté, le métal alcalin est conservé dans du benzène. Avant chaque manipulation le potassium subit le même traitement que le sodium.

II.3 - *Le césium* est obtenu à partir de son chlorure(**) par la méthode Hasckpill (2). Il suffit de réduire le chlorure par le calcium à une température comprise entre 750 et 800°. L'appareil utilisé pour cette opération est sensiblement identique à celui décrit par l'auteur. A chaque expérience, le césium est bidistillé.

II.4 - *Les amalgames des métaux alcalins*. Les amalgames sont obtenus par addition d'une quantité connue de métal alcalin bidistillé à du mercure, sous atmosphère contrôlée. Le mercure utilisé a été soigneusement purifié par un lavage à l'acide nitrique suivi d'une distillation. Une fois préparés, les amalgames sont conservés sous argon anhydre dans des flacons de réserve.

(*) - Sodium et potassium : Produits Merck
(**) - Chlorure de césium : Produit Merck à 99,96 %

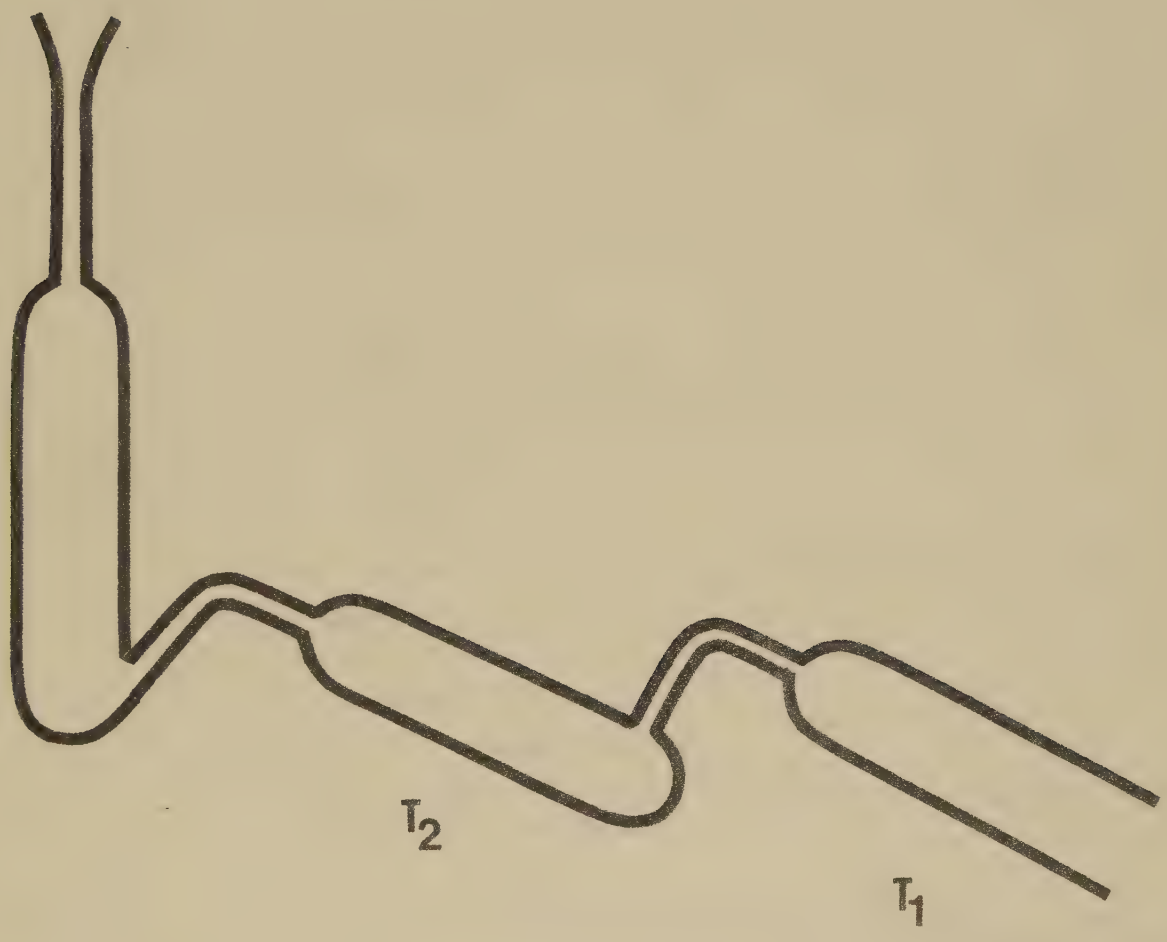

FIGURE:1

Un dosage par spectrophotométrie d'émission de flamme d'un prélèvement mis en solution aqueuse permet de connaître la teneur exacte en métal alcalin de l'amalgame.

II.5 - Le dioxyde de soufre. Le dioxyde de soufre(*) employé est à 99,98 % de pureté. La principale impureté est la vapeur d'eau(*). Cette dernière est éliminée par passage dans un flacon refroidi à 0°C contenant un oléum à 20 % de SO_3. Un calcul thermodynamique montre que la quantité de vapeur d'eau restante est inférieure au p.p.m, par contre la quantité de trioxyde de soufre est augmentée. Le gaz est ensuite stocké dans un ballon.

III - APPAREILLAGE POUR L'ETUDE CINETIQUE

III.1 - Principe

Le dispositif expérimental comprend trois parties distinctes (figure 2) :

- un groupe de pompage,
- un bloc expérimental,
- un système de purification et de stockage du dioxyde de soufre.

III.1.1 - Le système de pompe à vide se compose de :

- une pompe primaire à palette de 10 m^3/H,
- une pompe secondaire à diffusion d'huile de silicone,
- un piège à azote liquide

(*) - Dioxyde de soufre : Produit Matheson

Analyse : dioxyde de soufre : 99,98 % minimum
vapeur d'eau : 50 ppm maximum
composés non volatils : 30 ppm "

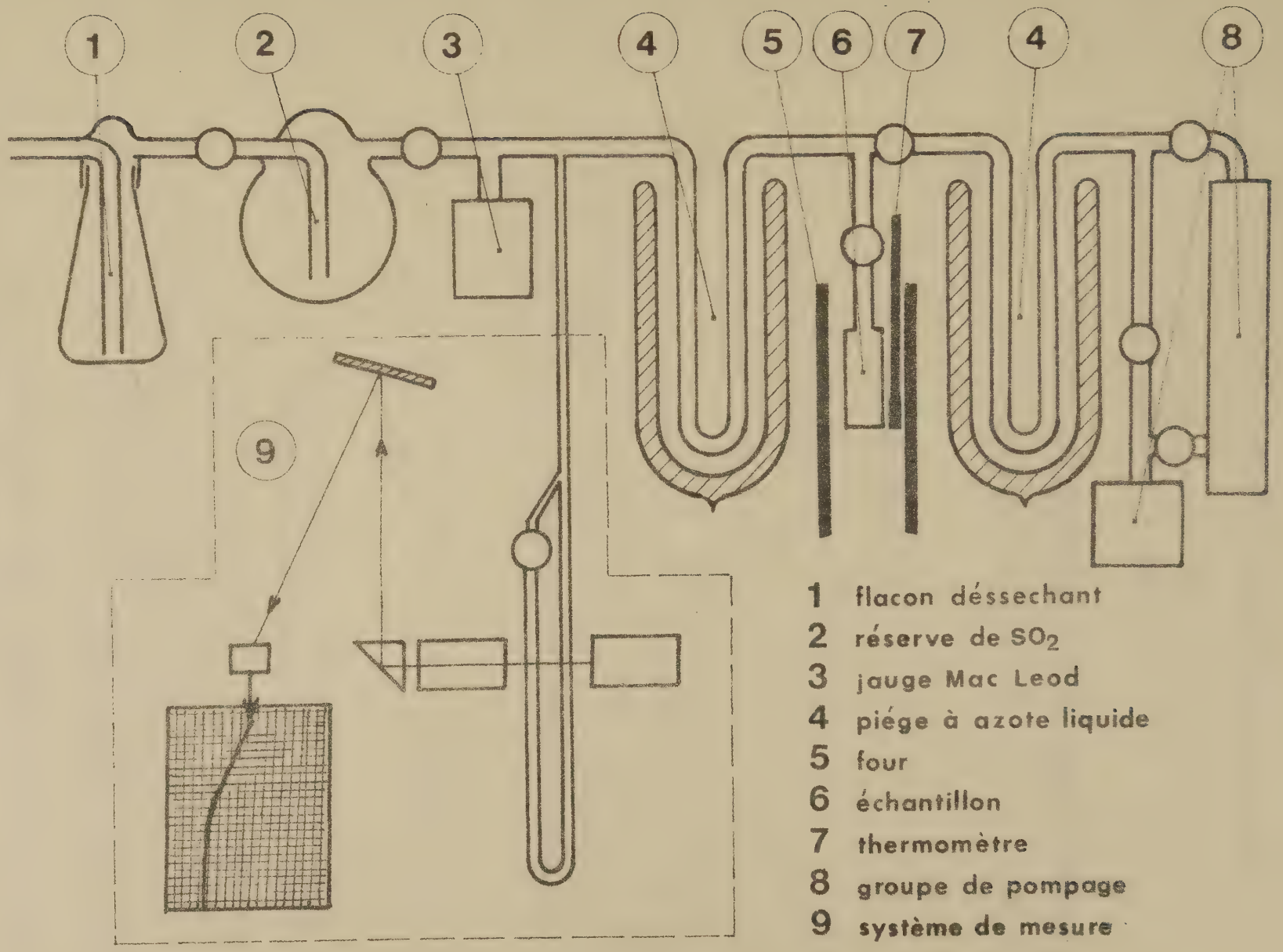
1
2
3
4
5
6
7
4
8
9
1 flacon déssechant
2 réserve de SO_2
3 jauge Mac Leod
4 piége à azote liquide
5 four
6 échantillon
7 thermomètre
8 groupe de pompage
9 système de mesure

FIGURE : 2

III.1.2 - Le bloc expérimental comporte :

- un tube laboratoire
- un manomètre à mercure

III.1.3 - Le système de purification comporte :

- le flacon desséchant à oléum et un ballon de réserve de deux litres.

III.2 - Systèmes annexes

Nous avons en outre utilisé :

III.2.1 - Pour le vide, une jauge Mac Leod Vacustat de 1 à 10^{-3} Torr. Il est à remarquer qu'il n'a pas été prévu de dispositif de régulation de la pression dans l'enceinte. Le volume de celle-ci étant suffisamment grand (1/2 dm^3) pour que les variations de pression dues à la consommation de gaz en cours de réaction ne fassent pas varier la pression imposée de plus de 10 %.

III.2.2 - Pour maintenir la température de l'échantillon suivant les zones :

- un four à régulation thermique automatique
- un thermostat à circulation de liquide ($\pm$ 0,5°C)
- un cryostat constitué par une cuve remplie d'alcool méthylique dans laquelle baignent un système d'agitation, le tube laboratoire, une résistance chauffante, un thermomètre à contact permettant d'ouvrir ou de fermer le circuit de chauffage électrique et enfin le cryo-plongeur d'un cryobloc(*).

Les déterminations de températures sont faites à l'aide d'un thermomètre à mercure.

(*) - Cryobloc Secasi

III.2.3 - Pour les mesures manométriques.

- Dans le cas du sodium un cathétomètre à lunette de visée au 2/100 de mm.

- Pour les autres métaux alcalins et les amalgames nous avons conçu un système permettant un enregistrement continu des variations de pression. Pour ce faire, nous avons utilisé une méthode optique dans laquelle on repère l'image du menisque du mercure par un suiveur de spot-enregistreur dont la cellule a été modifiée à cet usage. L'image est obtenu par un système optique comprenant une source lumineuse(*) de 150 W éclairant la surface de mercure du manomètre, un objectif de projection, un prisme de renvoi et un miroir.

Le montage tel qu'il est conçu permet d'effectuer les mesures de variations de pression facilement. Les causes d'erreurs sur ces mesures sont peu nombreuses lorsque le métal est liquide car la surface est en général reproductible, cependant la moindre vibration de l'ensemble la déforme et risque de rompre la couche de produit qui s'y est formée. Bien que satisfaisant dans le domaine de pression 50-500 Torr le montage ne permet pas de suivre la cinétique pour des pressions de l'ordre de quelques Torr.

IV - ETUDE DES PRODUITS FORMES

Les produits obtenus avec les métaux purs sont analysés aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer. Il est difficile de recueillir les produits exempts du métal alcalin et d'empêcher la formation de l'hydroxyde correspondant quand on l'introduit dans un tube de quartz de Lindemman, bien que cette manipulation soit effectuée dans une boite à gants sous argon anhydre.

(*) - refroidie afin d'éviter le chauffage et la volatilisation du mercure.

Il ne nous a pas été possible de faire des mesures de surface spécifique et de porosité. Ceci est imputable d'une part à la faible épaisseur de produits formés, d'autre part à la difficulté de décoller la pellicule du métal alcalin.

L'analyse diffractométrique s'est révélée par contre inopérante dans le cas des produits obtenus avec les amalgames. En effet, il nous a été impossible d'isoler le produit formé : celui-ci étant accompagné d'une proportion importante de mercure. Les diffractogrammes correspondant ne comportent aucun pic net de diffraction. En conséquence, nous avons dû recourir à l'analyse chimique.

Compte-tenu des données de la littérature, nous avons cherché en priorité à doser les anions $S_2O_4^{2-}$. Ce dosage est effectué par la méthode de Kolthoff et Belcher [3].

Après réaction, le produit est séparé de l'amalgame non consommé par filtration sur un creuset de porosité 4. Le produit est ensuite traité par une solution de formol. En présence d'anions $S_2O_4^{2-}$, associés par exemple aux cations Na^+, on obtient d'une part un hydrogénosulfite formaldehyde d'autre part un sulfoxylate de sodium formaldehyde :

$$Na_2S_2O_4 + 2CH_2O + 5H_2O \rightarrow NaHSO_3CH_2O,2H_2O + NaHSO_2CH_2O,2H_2O \quad (1)$$

Seul le sulfoxylate de sodium formaldehyde est titrable par l'iode selon :

$$NaHSO_2 \cdot CH_2O,2H_2O + 2I_2 \rightarrow NaHSO_4 + CH_2O + 4HI \quad (2)$$

L'excès d'iode est ensuite dosé par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon.

On remarque que le nombre de moles d'iode consommées par la réaction (2) est égal au nombre de moles de

dioxyde de soufre qui conduiraient à la formation d'une mole de dithionite de sodium selon par exemple :

$$2(NaHg_x) + 2[SO_2] \rightarrow <Na_2S_2O_4> + 2x(Hg)$$

Comme le laissaient supposer les données qualitatives de la littérature, nous avons vérifié que la quantité de dithionite formé, déterminée par cette méthode, correspond bien à la quantité de dioxyde de soufre ayant réagi avec le métal alcalin de l'amalgame.

Chapitre II

ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION DES METAUX ALCALINS PAR LE DIOXYDE DE SOUFRE ANHYDRE

I - LE SODIUM

I.1 - BIBLIOGRAPHIE

D'une façon générale les études concernant l'oxydation des métaux alcalins par le dioxyde de soufre sont peu nombreuses et le plus souvent seulement qualitatives.

Pour le sodium solide cette réaction semble nulle (4) ou tout au moins peu rapide (5). Le produit obtenu serait en partie du sulfure (5).

D'après le Traité de Chimie Minérale (6) la réaction de dioxyde de soufre sur le sodium fondu serait explosive et conduirait à un mélange de sulfate et de sulfure de sodium

$$4(Na) + 2[SO_2] \xrightarrow{100^\circ} \langle Na_2S \rangle + \langle Na_2SO_4 \rangle$$

Par contre, Gilbert (4) obtint un mélange de sulfite et sulfate de sodium.

Signalons que la seule étude cinétique relative à la réaction du dioxyde de soufre sur le sodium a été faite par Bawns et Evans (7) en phase gazeuse (t = 238°C). Il s'agit alors d'une réaction homogène.

I.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX(*)

I.2.1 - Conditions expérimentales

Le domaine de température étudié est compris entre 110° et 220°C. Au-dessus de 220°C, le sodium présente une pression de vapeur non négligeable |$7{,}2.10^{-4}$ Torr (9)| responsable d'un dépôt de métal sur les parois froides de l'appareil rendant impossible toute étude cinétique. La pression de dioxyde de soufre utilisée est de 115 Torr. La durée des expériences est de 24 heures. La consommation de gaz reste néanmoins faible.

I.2.2 - Résultats cinétiques

a) - Loi cinétique

Dans ces conditions les courbes $\Delta m = f(t)$ ne sont pas linéaires. Par contre les courbes $\Delta m = f \log(t+t_o)$, t_o étant une constante judicieusement choisie, le sont.

La loi cinétique est donc de la forme :

$$\Delta m = k \log (t+t_o) + A$$

pour $t = 0$, $\Delta m = 0$, il en résulte : $- A = k \log t_o$

d'où : $$\Delta m = k \log \left(\frac{t}{t_o} + 1\right)$$

Si l'on pose $\frac{1}{t_o} = a$, on obtient :

$$\Delta m = k \log (at + 1)$$ loi logarithmique

(*) - Les résultats de ce paragraphe ont fait l'objet d'une note publiée précédemment (8).

La figure 3 représente la consommation Δm en moles de gaz par cm^2 de surface métallique en fonction de log (at+1). Ces courbes sont bien linéaires et passent par l'origine.

Le tableau I donne les valeurs des constantes k et a. On constate que la valeur du coefficient a croît quand la température augmente.

Tableau I

T(°C)	119	142	153	176	201
k (10^{-5} moles cm^{-2})	0,414	0,532	0,714	0,916	1,050
a mn^{-1}	0,155	0,171	0,200	0,400	0,426

Remarque : Calcul du coefficient a

Pour une température donnée, on choisit deux valeurs telles que $2\Delta m_1 = \Delta m_2$ ce qui fournit :
$2 k \log (at_1+1) = k \log (at_2+1)$ et permet de calculer a connaissant t_1 et t_2 par l'équation :

$$(at_1+1)^2 = at_2+1$$

b) - Influence de la température

Dans le cas d'une loi logarithmique la vitesse de réaction s'écrit :

$$v = \frac{1}{2,3} \frac{ka}{at+1} \quad \text{avec} \quad at+1 = \exp \frac{2,3\ \Delta m}{k}$$

Quatre cas peuvent être envisagés, à Δm constant :

- k et a, indépendant de T, aucune influence de la température.

- k suit la loi d'Arrhenius et a est indépendant de T :

$$k = k_o \exp - \frac{E'}{RT}$$

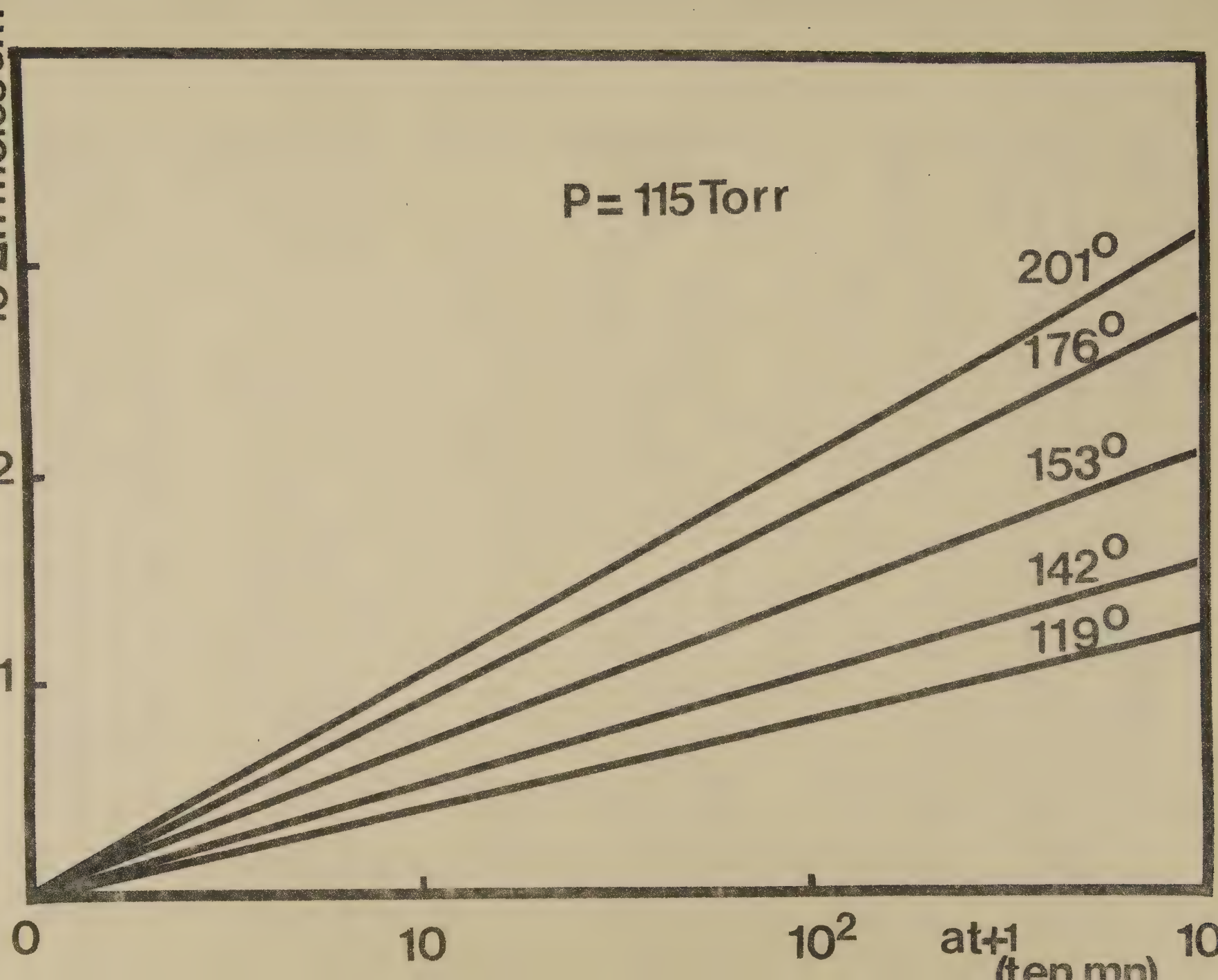
$10^5 \Delta n$ moles cm^{-2}
P = 115 Torr
201°
176°
153°
142°
119°
2
1
0
10
10^2
at+1
(ten mn)
10^3

FIGURE:3

d'où : $$v = \frac{ak_o}{2,3} \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right) \exp\left(\frac{-2,3\ \Delta m}{k_o \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)}\right)$$

La vitesse ne suit plus la loi d'Arrhenius. E' est l'énergie d'activation de la constante k sans pour autant avoir de sens physique.

- k est indépendant de T et a est une fonction de la température.

Dans ce cas simple, on a :

$$\log v = \log \frac{k}{2,3} + \log a - \frac{2,3\ \Delta m}{k}$$

Si log a est une fonction linéaire de 1/T, ceci impose à log v de varier aussi linéairement en fonction de 1/T . Il n'en reste pas moins que l'énergie d'activation est une fonction du degré d'avancement ce qui ôte tout sens physique à cette grandeur.

- k suit la loi d'Arrhenius et a est une fonction de T, l'énergie d'activation définie pour la constante k ne sera pas celle de la réaction.

Il est cependant possible que dans certains cas, les courbes $\log v = f(1/T)$ soient des droites à degré d'avancement constant ce qui permettrait de mettre la vitesse sous la forme : $v = v_o \exp\left(-\frac{E''}{RT}\right)$. E" sera alors une énergie d'activation empirique qui varierait plus ou moins avec le degré d'avancement.

C'est ce que l'on observe pour le sodium (fig. 4), l'énergie d'activation correspondante est de 23 ± 2 Kcal mole^{-1}. En outre, la constante k dans le domaine de température étudié suit la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation évaluée à 4,6 Kcal.mole^{-1}.

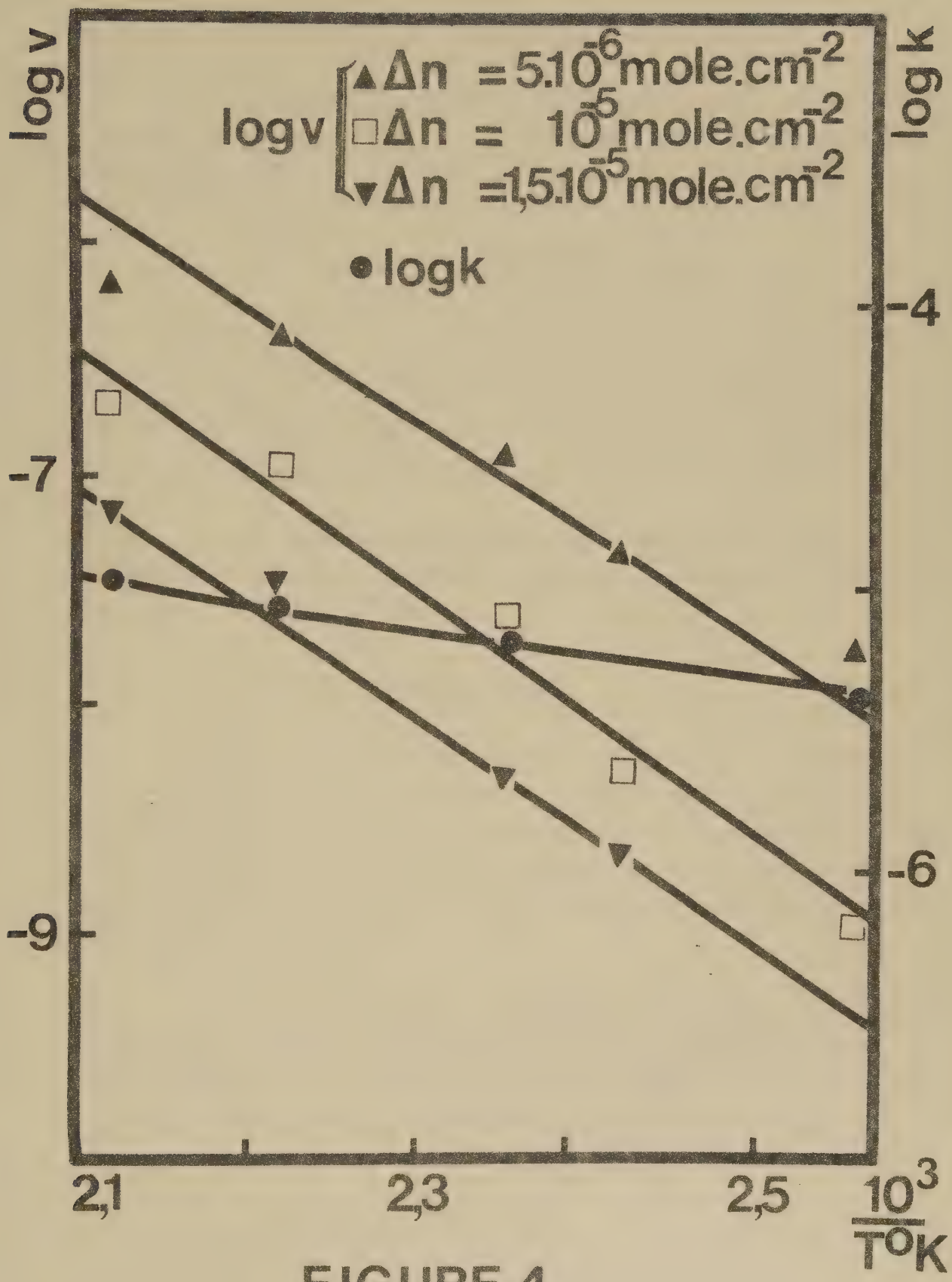
log v
log k
log v
▲Δn = 5.10⁻⁶ mole.cm⁻²
□Δn = 10⁻⁵ mole.cm⁻²
▼Δn = 1,5.10⁻⁵ mole.cm⁻²
● log k
-4
-6
-7
-9
2,1
2,3
2,5
10³/T°K

FIGURE:4

c) - Influence de la pression

Celle-ci a été étudiée à 153°C pour des pressions allant de 50 à 500 Torr. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

Tableau II

P(Torr)	59	115	206	300	434	510
k (10^{-5} moles cm^{-2})	0,712	0,714	0,712	0,718	0,714	0,720
a mn^{-1}	0,200					

Il apparait nettement sur la figure 5 que la pression n'a aucune influence sur la constante k dans le domaine de pression étudié.

I.2.3 - *Produits formés*

Dans nos conditions expérimentales, le produit obtenu présente une coloration gris bleuté. L'apparition de coloration pendant l'oxydation d'un métal alcalin a été déjà signalée dans plusieurs cas (10)(11). Elle est due à la présence de colloïdes métalliques à l'intérieur du produit formé.

Les valeurs des distances réticulaires de ce produit ainsi que les intensités observées obtenues par la méthode de Debye et Scherrer sont consignées dans le tableau III qui indique également les valeurs de d fournies par la littérature pour les produits susceptibles de se former.

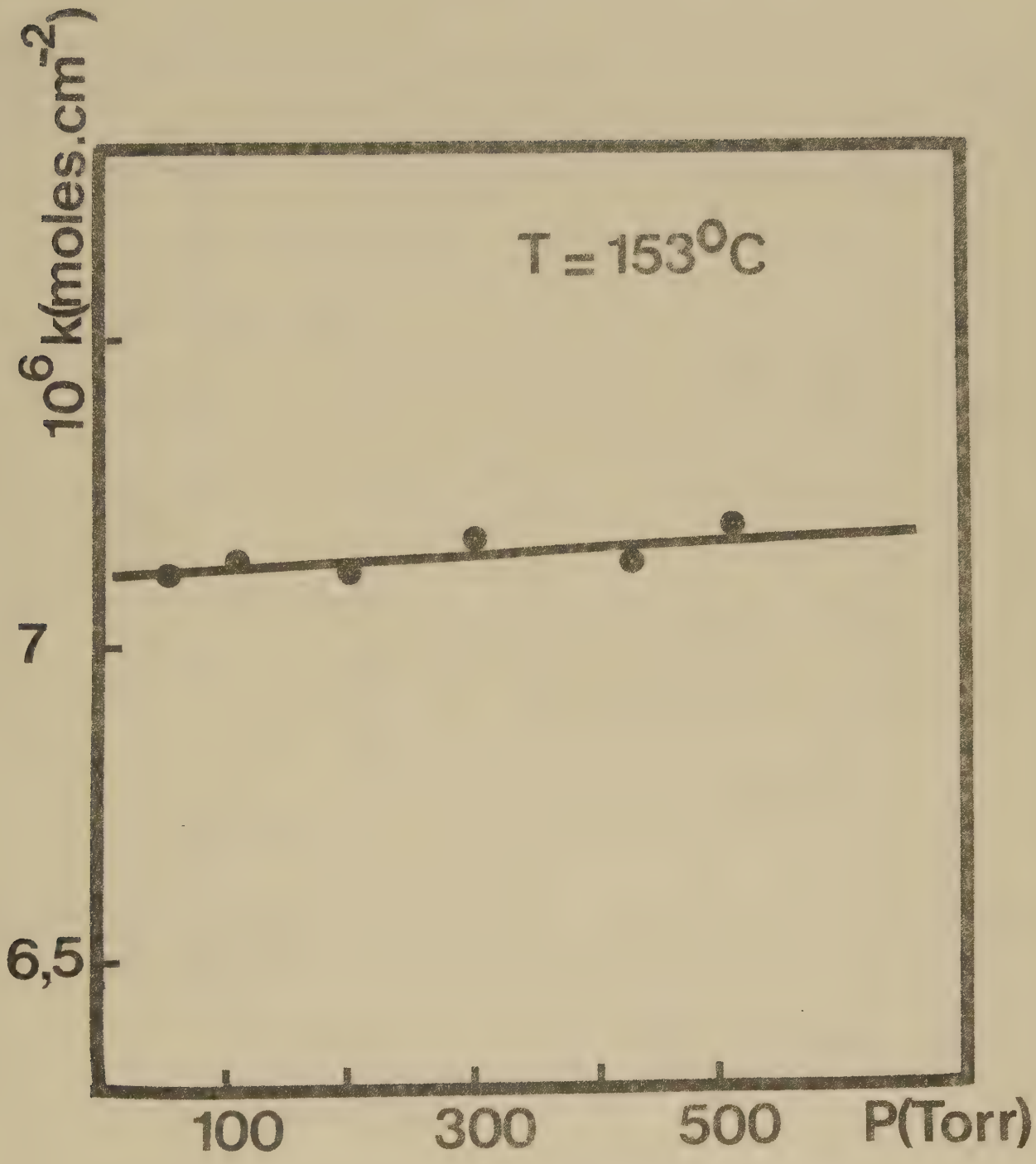

FIGURE : 5

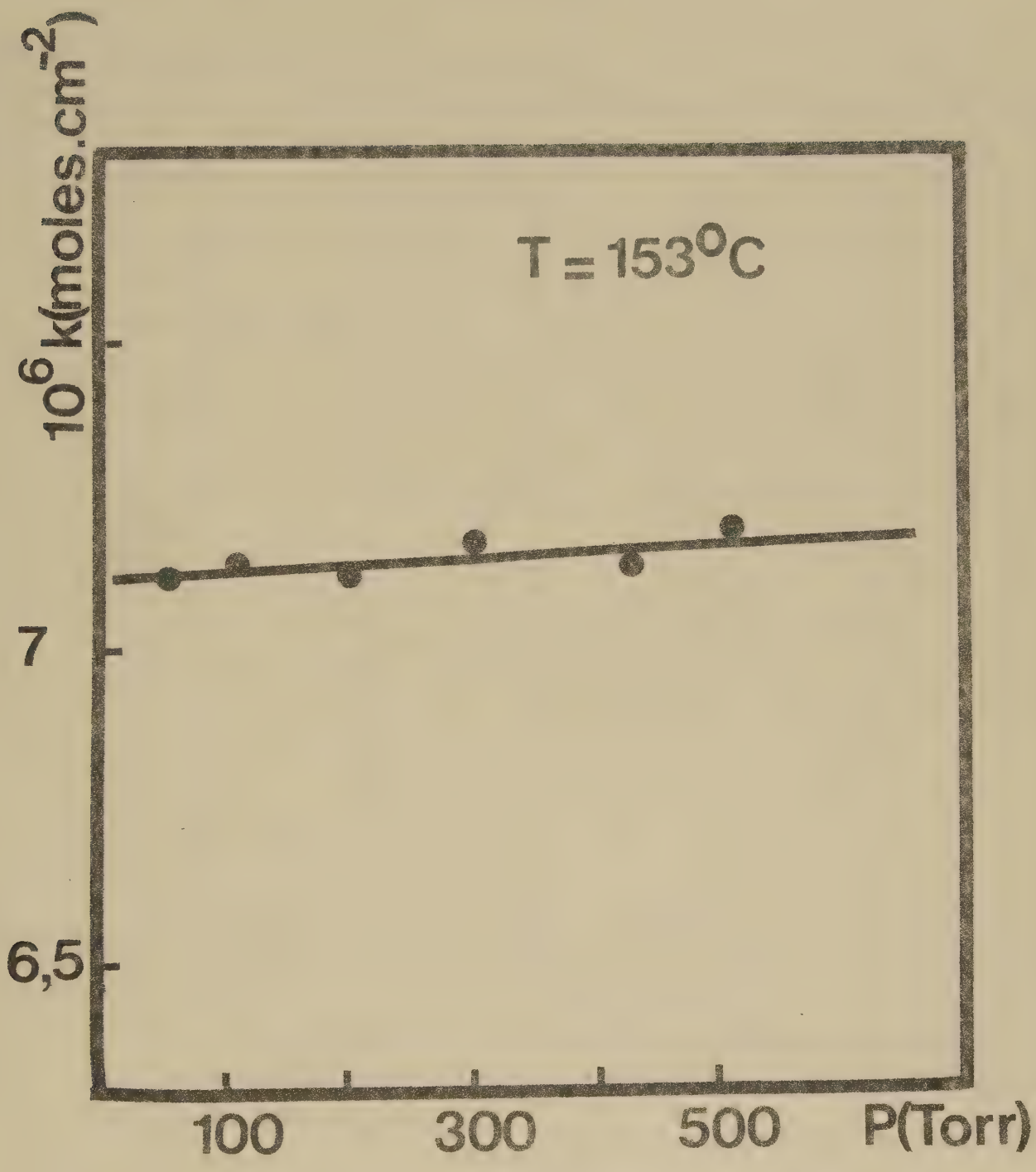

FIGURE : 5

Tableau III

Intensités observées	d observées	d théoriques et intensités correspondantes pour				
		Na (12)	NaOH (13)	Na_2S (14)	$Na_2S_2O_4$ (*)	Na_2SO_4 (15)
m⁻	5,7		5,8 (13)			
m⁻	3,76			3,77 (63)		
m⁻	3,36					
F	3,02	3,02 (100)				
m⁻	2,84		2,85 (20)		2,82 (100)	( )
m⁻	2,79				2,78 (75)	2,78 (100)
m⁻	2,72					
m⁺	2,36		2,35 (100)	2,31 (100)	2,31 (4)	
m	2,27					
ff	2,20					2,21 (5)
m⁺	2,13	2,13 (15)			2,12 (5)	
f	2,03		2,03 (10)			
f	1,97			1,98 (25)		
f	1,96					
m⁻	1,90		1,90 (8)			
f	1,81				1,86 (26)	
F	1,75	1,75 (20)				
m	1,70		1,70 (30)			

(*) - (Voir annexe I).

Le sodium à l'état métallique est naturellement présent en quantité importante étant donnée la faible épaisseur obtenue sur sa surface.

On décèle la présence d'un peu d'hydroxyde de sodium : les autres raies appartiennent aux produits formés. Il semble que l'on soit en présence de sulfure Na_2S et peut-être de dithionite ou de sulfate.

I.3 - ESSAI D'INTERPRETATION

L'épaisseur de la couche formée (une dizaine de microns à 200°C au bout de 2000 mn) nous amène à ne pas considérer l'intervention d'un champ électrique(*) (constant ou en $\frac{1}{y}$) dans la cinétique de réaction.

D'autre part, le fait que le produit formé est un mélange d'au moins deux constituants permet d'envisager l'existence dans la couche formée de défauts macroscopiques (joints de grains ou véritables pores) que nous désignerons dans ce qui suit par l'expression "passages préférentiels" et qui permettent la diffusion de matière.

Dans ces conditions, la théorie simple d'Evans (16) basée sur un blocage mutuel de ce type de défauts permet d'expliquer la loi logarithmique que nous avons trouvée.

En effet, si N désigne le nombre de passages préférentiels actifs au temps t par unité de surface et Δm la consommation en nombre de moles de gaz, le nombre de passages préférentiels, rendus inactifs pendant un temps dt, est de la forme :

$$dN = - k_1 N \, d(\Delta m)$$

d'où : $N = N_o \exp(- k\Delta m)$

La vitesse de réaction est proportionnelle au flux de matière donc à N,

$$\frac{d\Delta m}{dt} = k_2 N$$

En intégrant cette relation, on aboutit bien à une relation de la forme : $\Delta m = k \log(at+1)$.

Quant à la nature de l'espèce diffusant dans les passages préférentiels, l'absence d'influence de la pression permet de penser qu'il s'agit du métal.

(*) - (Voir Annexe II).

II - LE POTASSIUM

2.1 - BIBLIOGRAPHIE

D'après Gay Lussac et Thenard (17), le dioxyde de soufre réagit lentement à froid sur le potassium. Au point de fusion de ce dernier,il y aurait inflammation et une partie du métal donnerait alors le sulfure.

2.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.2.1 - *Conditions expérimentales*

L'étude a été effectuée dans l'intervalle de température 25-130°C. Au-dessus de 130°C, le potassium présente une pression de vapeur non négligeable $|1,2.10^{-4}$ Torr (18)$|$ provoquant un dépôt notable de métal sur les parois froides de l'appareil. La pression de dioxyde de soufre est de 190 Torr. La durée des expériences est de 18 heures.

2.2.2 - *Résultats cinétiques*

a) - Loi cinétique

Dans ces conditions la loi cinétique d'oxydation du potassium solide ou liquide est du type paralinéaire. Les courbes cinétiques des figures 6 et 7 présentent d'abord un stade d'allure parabolique suivi d'un stade linéaire.

Lorsque le métal est solide, ces courbes ne sont pas reproductibles. Toutefois leur allure générale est conservée, l'irreproductibilité n'affectant que l'ordre de grandeur des vitesses de réaction et non les lois cinétiques.

Pour des températures supérieures à celle de la fusion du métal, la période d'allure parabolique, bien que

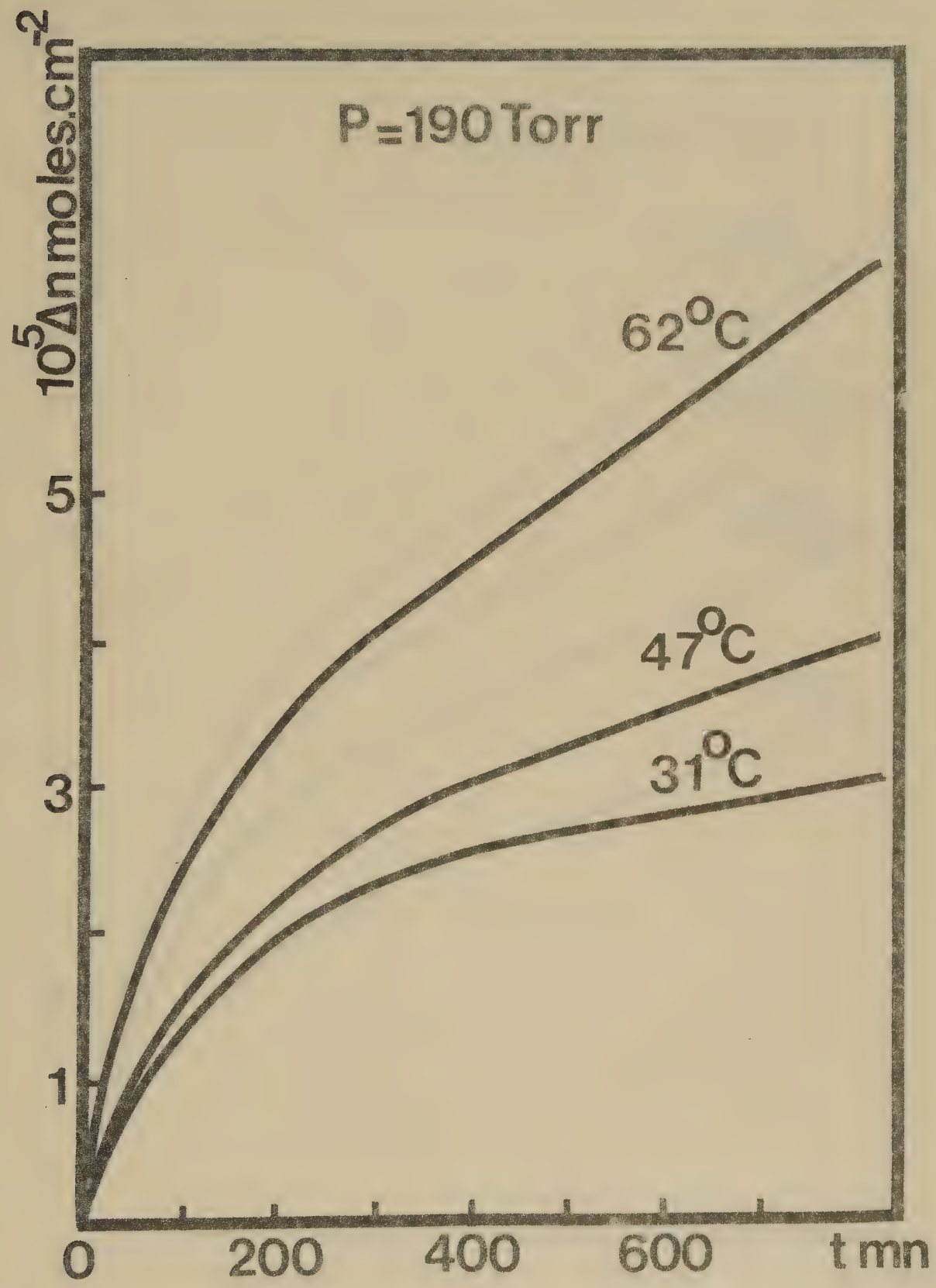
P=190 Torr
$10^5 \Delta n$ moles.cm^{-2}
62°C
47°C
31°C
5
3
1
0
200
400
600
t mn

FIGURE : 6

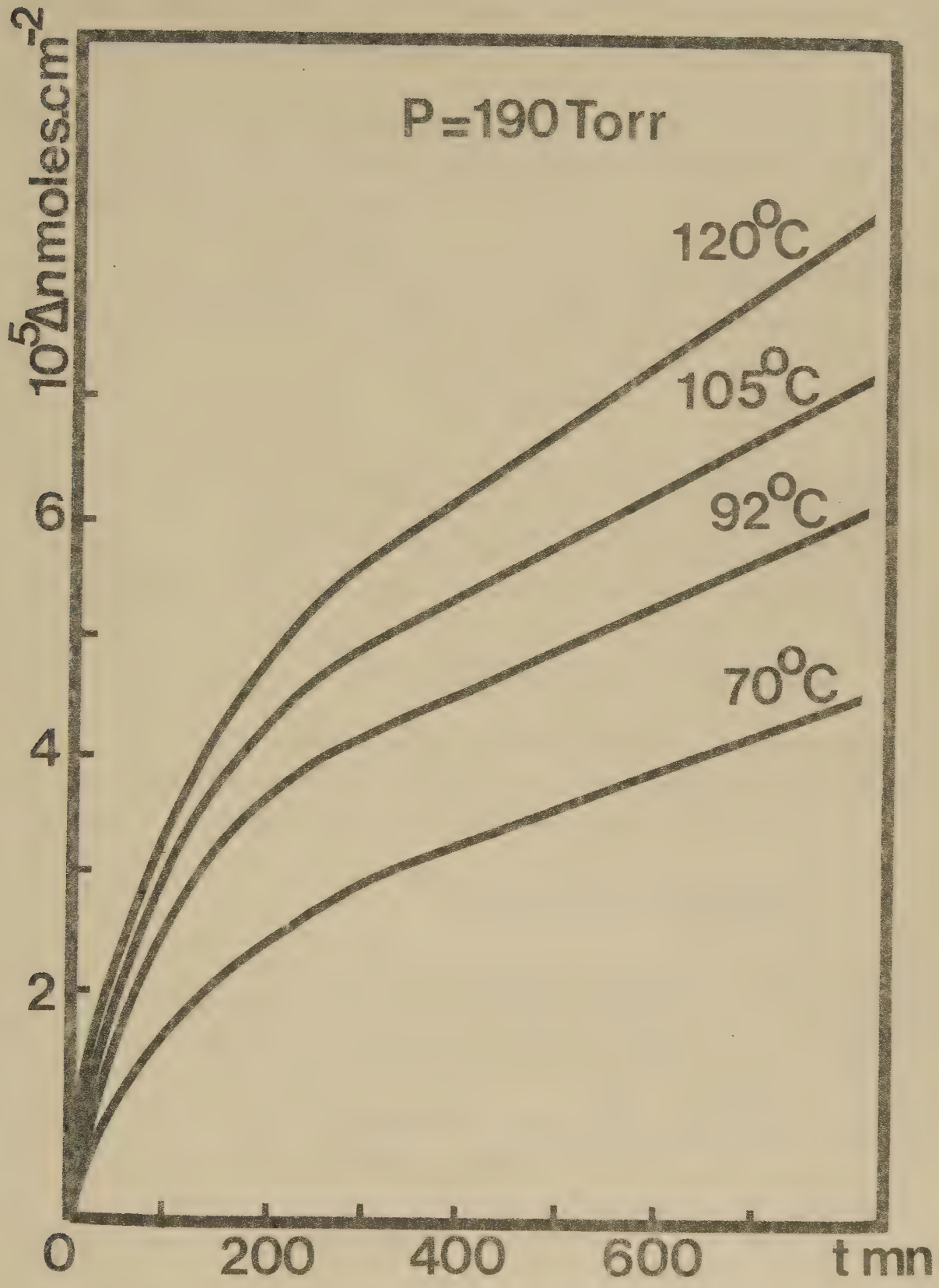
P=190 Torr
120°C
105°C
92°C
70°C
$10^5 \Delta n$ moles.cm^{-2}
6
4
2
0
200
400
600
t mn

FIGURE : 7

peu reproductible, a une durée qui est fonction de la température et de la pression.

Nous n'étudierons l'influence de ces deux paramètres que sur le stade linéaire des courbes cinétiques d'oxydation du métal liquide.

Le tableau IV donne les valeurs de la constante k_ℓ caractérisant la période linéaire des courbes.

Tableau IV

T°C	70	92	105	120
10^8 k_ℓ en mole cm^{-2} mn^{-1}	3,3	3,9	4,6	4,9

b) - Influence de la température

L'influence de la température est représentée sur la figure 8. On note que la loi d'Arrhenius est vérifiée et que l'énergie d'activation est de 3 Kcal $mole^{-1}$.

c) - Influence de la pression

Celle-ci a été étudiée à 70°C (K liquide) pour des pressions allant de 80 à 500 Torr. L'influence de la pression de dioxyde de soufre est mise en évidence sur la figure 9.

Sur la figure 10, nous avons porté $\frac{1}{k_\ell}$ en fonction de $\frac{1}{P}$. La droite obtenue d'équation :

$$\frac{1}{k_\ell} = \frac{1}{\alpha P} + \beta$$

montre que l'on peut mettre k_ℓ sous la forme :

$$k_\ell = k_\ell^o \frac{aP}{aP+1} \quad \text{avec : } a = \alpha\beta \qquad k_\ell^o = \frac{1}{\beta}$$

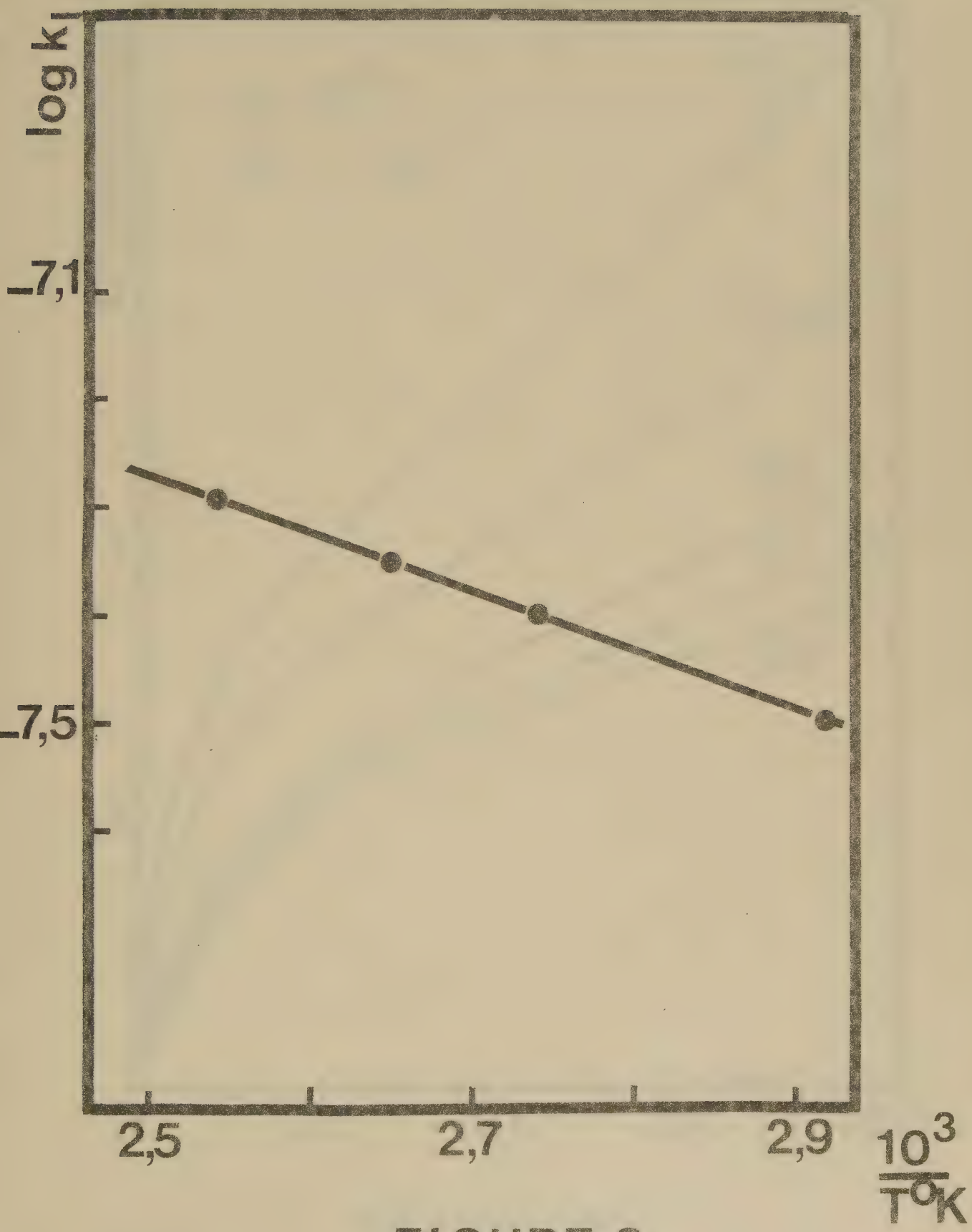

FIGURE:8

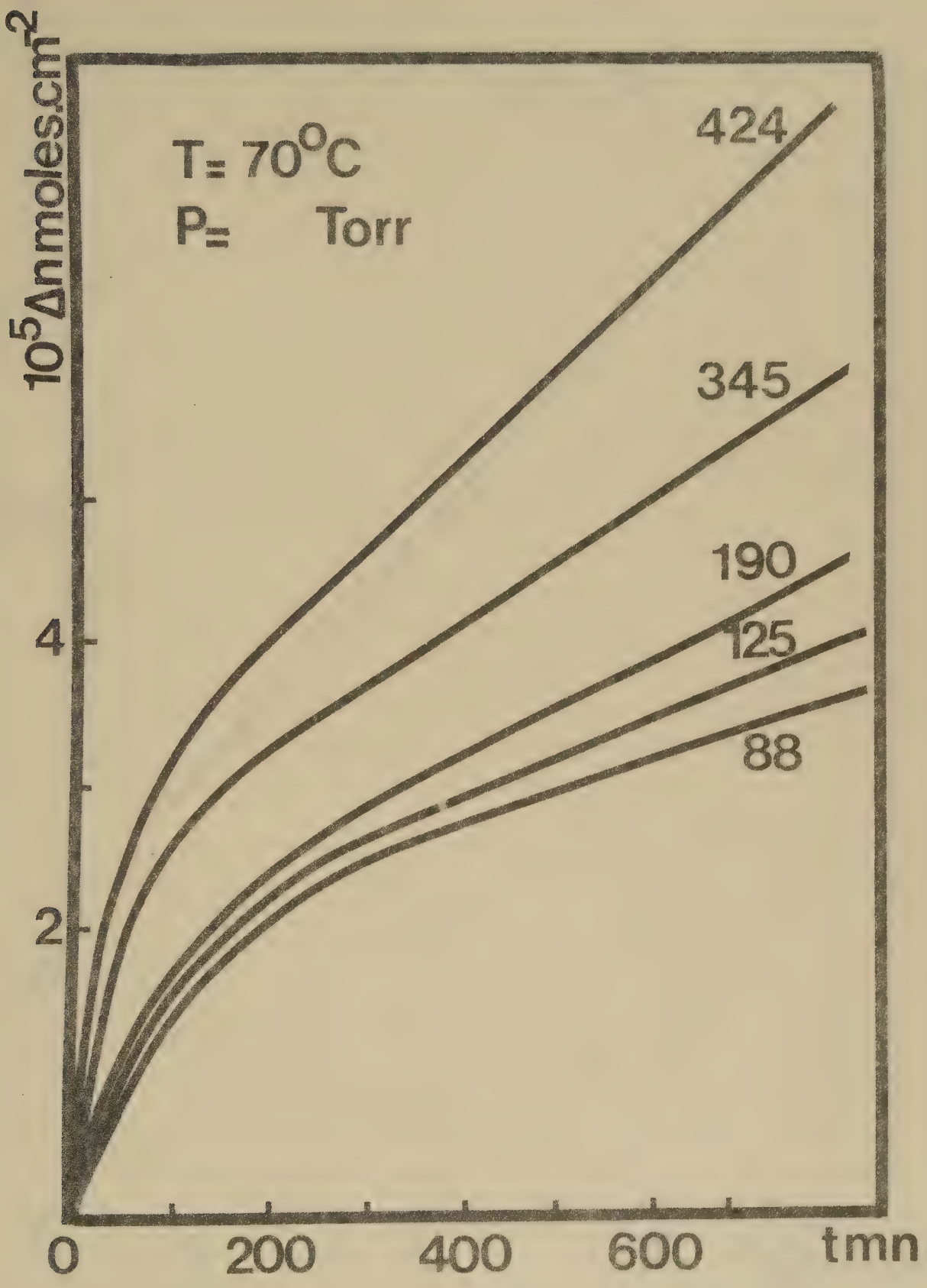
$10^5 \Delta n$ moles.cm^{-2}
T= 70°C
P= Torr
424
345
190
125
88
4
2
0
200
400
600
tmn

FIGURE : 9

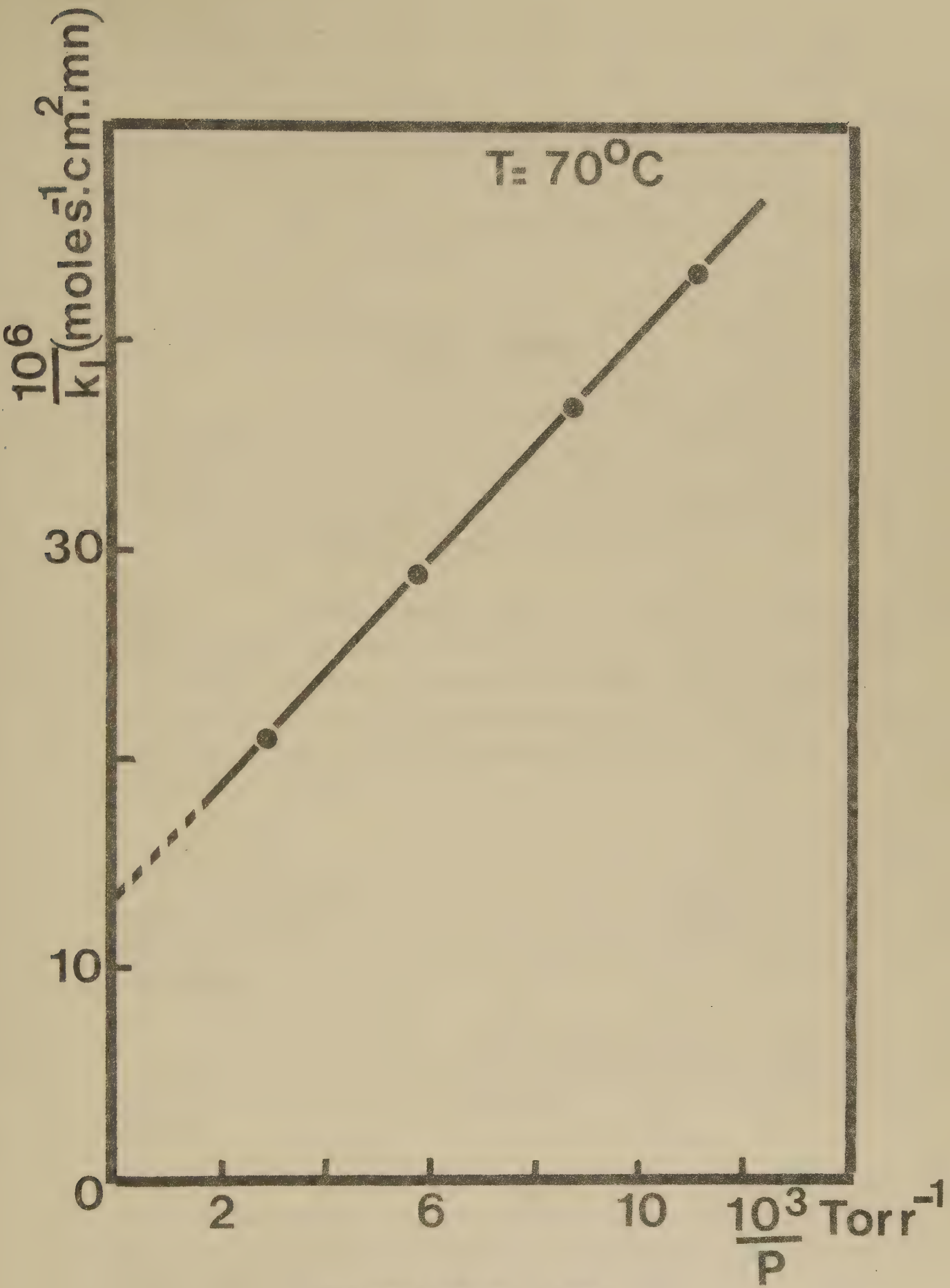

FIGURE:10

Les valeurs de k_ℓ^o et a sont déterminées par extrapolation à partir de la figure 10. On trouve :

$$k_\ell^o = 7{,}4.10^{-8} \text{ mole cm}^{-2} \text{ mn}^{-1}$$

$$a = 5{,}2.10^{-3} \text{ Torr}$$

2.2.3 - *Produits formés*

Les valeurs des distances réticulaires, données par la littérature et relatives aux produits qui seraient susceptibles de se former (K_2S, K_2SO_4, $K_2S_2O_3$ ...) ne nous ont pas permis de déterminer la nature du produit obtenu à partir de son spectre de Debye et Scherrer.

Le diagramme de poudre du dithionite de potassium ne paraissant pas être connu, nous avons cherché à préparer ce produit de façon à pouvoir déterminer son diagramme de diffraction X. Deux méthodes permettent de préparer le dithionite de sodium, nous avons tenté de les extrapoler au cas du dithionite de potassium :

α) - Permutation d'une solution de dithionite de zinc par la potasse. La solution ainsi préparée du sel de potassium est relarguée par une solution saturée de chlorure de potassium. Le précipité obtenu est ensuite lavé à l'alcool méthylique.

Une variante de ce procédé consiste à précipiter directement le dithionite de potassium par de l'alcool méthylique.

β) - La solution de dithionite de potassium est obtenue par addition à une solution de dithionite de sodium d'une solution saturée d'acétate de potassium. Le sel est ensuite précipité par de l'alcool méthylique.

Il est à noter que ces essais sont réalisés à l'abri de l'air. Dans les produits obtenus,nous dosons les métaux alcalins par spectrophotométrie d'émission de flamme et les ions dithionite par la méthode décrite ci-dessus (§ ch. 1 - II.4).

Dans le premier cas, il ne nous a pas été possible de réaliser les conditions optimales de stabilisation de la solution aqueuse de dithionite de potassium et de précipitation par la saumure et le produit finalement obtenu contient essentiellement du sulfate de potassium. La précipitation du dithionite de potassium directement par l'alcool méthylique conduit à une poudre blanche contenant seulement 66 % de dithionite de potassium qui ne donne pas de pics nets de diffraction X. On peut penser qu'elle est formée de microcristallites.

Par la deuxième méthode, la poudre obtenue contient 20,4 % de dithionite de sodium et 26 % de dithionite de potassium et ne présente pas de spectre X net.

Devant ces échecs relatifs, nous avons été amenés à préparer le dithionite de potassium par la méthode de Moissan (19) en faisant réagir du dioxyde de soufre sur l'hydrure de potassium préparé par nos soins. On obtient ainsi un produit bien cristallisé et qui peut être identifié au produit formé par la réaction SO_2 + K (tableau V). Une indexation complète du cliché n'a cependant pas été possible.

Tableau V

Intensités observées	d observées	d théoriques pour	
		$K_2S_2O_4$ *	K
F	3,74		3,75
m⁻	3,27	3,26	
m⁻	3,15	3,13	
m	2,78	2,79	
m	2,64		2,65
m	2,16	2,15	2,16
m	2,01	2	
m⁻	1,86		1,87
m⁻	1,81	1,82	
ff	1,72	1,72	
m⁻	1,68		1,68

* obtenu par la méthode de Moissan

Nous admettrons donc que l'action du dioxyde de soufre sur le potassium conduit au dithionite de potassium suivant la réaction :

$$2K + 2SO_2 \rightarrow K_2S_2O_4$$

2.3 - ESSAI D'INTERPRETATION

La faible valeur de l'énergie d'activation trouvée (3 Kcal $mole^{-1}$) pour la réaction $-K+SO_2 \rightarrow \frac{1}{2} K_2S_2O_4-$ laisse supposer que la cinétique serait régie par un processus d'interface entre les molécules de dioxyde de soufre adsorbées et le métal.

Nous supposerons qu'une couche solide de produit s'est formée et nous désignerons par θ la fraction de sites "s" couverts par les molécules de dioxyde de soufre. Si l'on

admet que la cinétique d'adsorption est suffisamment rapide pour que l'équilibre correspondant reste toujours réalisé, l'application de la loi d'action de masse à l'équilibre

$$SO_2 + s \rightleftarrows SO_2\text{-}s$$

conduit à :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)P} = K_s$$

d'où = $$\theta = \frac{K_s P}{K_s P + 1}$$

K_s : constante d'équilibre de sorption
P : pression de dioxyde de soufre

Si l'on suppose en outre la réaction du 1er ordre par rapport à la concentration en molécules de dioxyde de soufre absorbées, la vitesse de réaction s'écrit :

$$\frac{dn_R}{dt} = - S_o \frac{d\theta_r}{dt} = k_R \theta = k_R \frac{K_s P}{K_s P + 1}$$

n_R : nombre de molécules de dioxyde de soufre fixées
S_o : nombre de sites initial

En tenant compte des conditions initiales $t=0$, $n_R=0$ on a :

$$n_R = k_R \frac{K_s P}{K_s P + 1} t$$

Cette expression, identique à celle trouvée expérimentalement pour le stade linéaire, notamment en ce qui concerne l'influence de la pression, ne permet pas cependant de rendre compte de l'allure initiale d'allure parabolique des courbes expérimentales. Un autre modèle (20)(21) qui suppose un régime mixte de sorption réaction peut être envisagé.

Supposons que la cinétique d'adsorption soit du 1er ordre par rapport à la fraction de sites non occupés.

Pendant le temps dt la variation de la fraction $d\theta_A$ due à l'adsorption est alors :

$$S_o d\theta_A = k_A P (1-\theta) dt$$

Si on suppose par ailleurs la cinétique de désorption du 1er ordre par rapport à la fraction de sites occupés, la variation de la fraction $d\theta_D$ due à la désorption pendant le temps dt s'écrit :

$$S_o d\theta_D = - k_D \theta dt$$

Si on suppose enfin que la réaction d'interface est du 1er ordre par rapport à la fraction de sites occupés, la variation $d\theta_R$ due à la réaction d'interface pendant le temps dt est :

$$S_o d\theta_R = -k_R \theta dt$$

La cinétique globale d'occupation des sites est donc donnée par :

$$S_o \frac{d\theta}{dt} = k_A P (1-\theta) - k_D \theta - k_R \theta$$

A l'instant t la fraction de sites occupés est solution de l'équation différentielle :

$$S_o \frac{d\theta}{dt} - (k_A P + k_D + k_R)\theta - k_A P = 0$$

donc :

$$\theta = \frac{k_A P}{k_A P + k_D + k_R} \left| 1 - \exp \left(- \frac{k_A P + k_D + k_R}{S_o} t \right) \right|$$

La cinétique de fixation du dioxyde de soufre (formation de la couche d'adsorption et croissance de la couche de produit), peut être formulée par :

$$\frac{dn_R}{dt} = k_A (1-\theta) P - k_D \theta$$

En remplaçant θ par sa valeur, il vient :

$$\frac{dn_R}{dt} = k_R \frac{k_A P}{k_A P + k_D + k_R} + \frac{k_A P (k_A P + k_D)}{k_A P + k_D + k_R} \exp\left(- \frac{k_A P + k_D + k_R}{S_o} t\right)$$

L'intégration de cette expression, compte-tenu des conditions initiales $t=0$, $n_R=0$, conduit à :

$$n_R = k_R \frac{k_A P}{k_A P + k_D + k_R} t + S_o \frac{k_A P (k_A P + k_D)}{(k_A P + k_D + k_R)^2} \left| 1 - \exp\left(- \frac{k_A P + k_D + k_R}{S_o}\right) t \right|$$

Cette expression comporte :

α) - un premier terme linéaire dépendant homographiquement de la pression que l'on peut écrire sous la forme :

$$k_R \frac{KP}{KP+1} t \quad \text{avec } K = \frac{k_A}{k_D + k_R}$$

β) - un terme exponentiel qui rend compte de l'allure initiale de la courbe cinétique paralinéaire. Ce terme devient constant pour des temps grands.

On voit donc que l'hypothèse proposée d'un régime mixte de sorption réaction permet d'expliquer l'allure générale des courbes cinétiques.

III - LE CESIUM

A notre connaissance l'action du dioxyde de soufre sur le césium n'avait jamais été étudiée jusqu'ici.

III.1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1.1 - Conditions expérimentales

La réaction du dioxyde de soufre avec le césium a été suivie entre -20°C et 30°C sous une pression de 150 Torr. Nous avons noté qu'au voisinage de la température de fusion du césium (28,7°), il y a inflammation avec consommation totale du métal.

III.1.2 - Résultats cinétiques

Nous avons porté sur la figure 11 quelques courbes obtenues à différentes températures. La mauvaise reproductibilité d'une part, l'allure perturbée d'autre part de certaines de ces courbes nous interdissent de formuler ici une loi cinétique.

Dans ces conditions il n'était pas convenable d'entreprendre une étude systématique de l'influence de la température et de la pression.

III.1.3 - Produits formés

Le césium se recouvre d'une pellicule mordorée dont il ne nous a pas été possible d'identifier le ou les constituants. En effet, malgré les précautions prises (manipulations toujours effectuées sous atmosphère contrôlée) le cliché de diffraction ne comporte pas de pics nets.

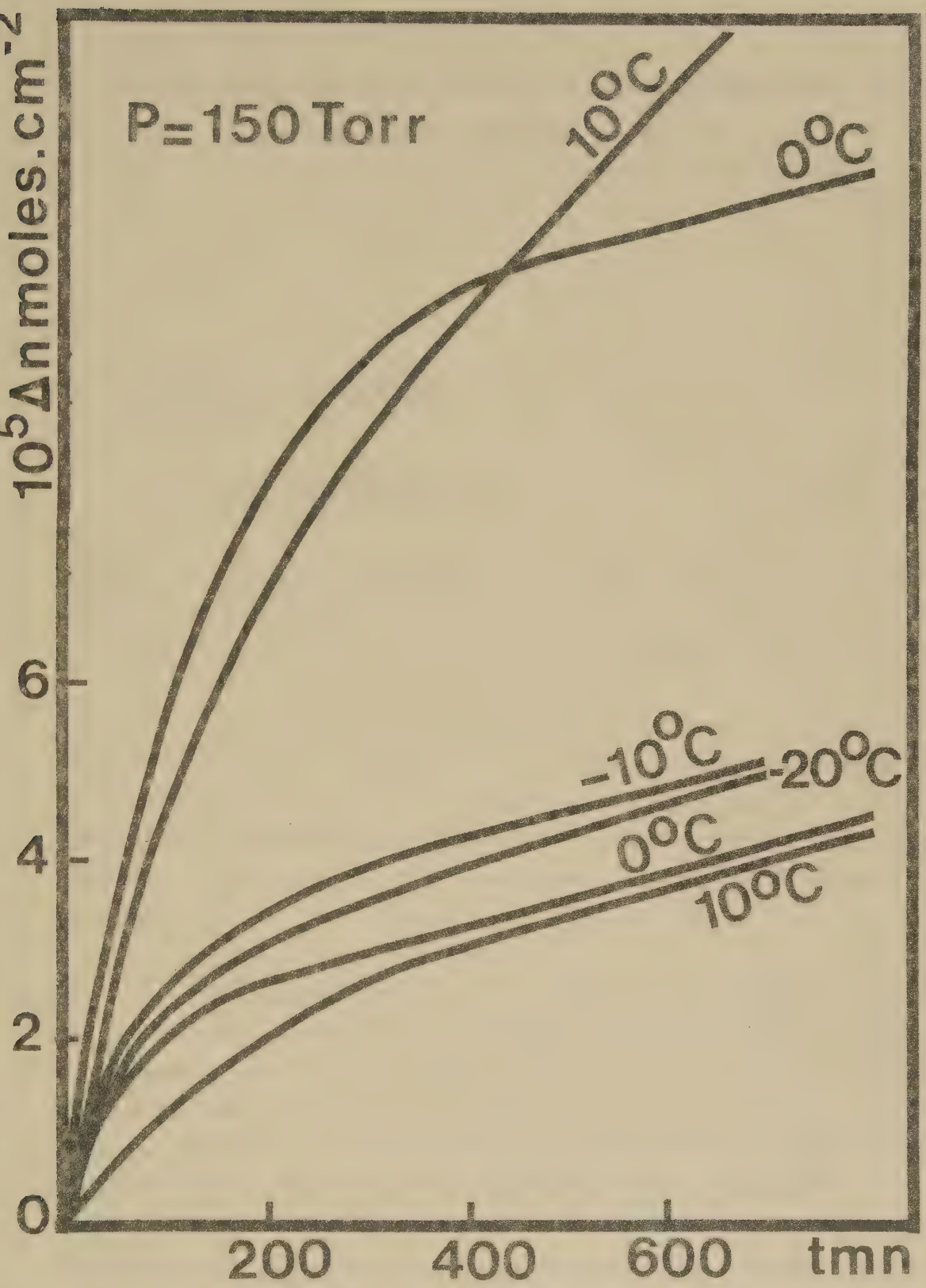
P=150 Torr
10°C
0°C
-10°C
-20°C
0°C
10°C
$10^5 \Delta n$ moles.cm^{-2}
0
2
4
6
200
400
600
tmn

FIGURE:11

Chapitre III

ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION DES AMALGAMES DES METAUX ALCALINS PAR LE DIOXYDE DE SOUFRE ANHYDRE

I - L'AMALGAME DE SODIUM

I.1 - BIBLIOGRAPHIE

Plusieurs auteurs ont étudié la réaction du dioxyde de soufre sur l'amalgame de sodium dans différents milieux. Le plus souvent ces études ont été seulement qualitatives.

En milieu anhydre, à 40°C en partant d'un amalgame à 0,6 % en masse, Rougeot (22), à la suite de deux séries d'expériences (les unes faites avec du dioxyde de soufre sous pression atmosphérique, les autres avec du dioxyde de soufre liquide directement sur l'amalgame) obtint le dithionite de sodium.

En opérant entre 0 et 40° avec des amalgames titrant de 0,2 et 2,2 % en masse de sodium, Ostertag et Chassain (23) constatent que le rendement en dithionite de sodium dépend du temps de contact et du degré d'épuisement de l'amalgame. Dès le début de l'attaque les teneurs en ions $S_2O_4^{2-}$ dépassent souvent 90 %. Bien avant l'épuisement de l'amalgame le rendement en $S_2O_4^{2-}$ diminue. Les auteurs admettent que le dithionite de sodium se dégrade en partie en présence de l'amalgame pour conduire au sulfite et thiosulfate de sodium.

La réduction du dioxyde de soufre par l'amalgame de sodium peut être conduite en milieu organique approprié. Krzesz (24) obtint 95 % de dithionite de sodium à -5°C à partir d'un amalgame titrant 0,07 % et d'une solution de méthanol à 1 % de piperidine dans laquelle a été dissous le gaz. Chia et Wang (25) opèrent en milieu alcool méthylique pur. Rinker et Lynn (26) ont étudié la formation du dithionite de sodium en partant d'un amalgame à 0,3 % en masse de sodium et de dioxyde de soufre dissous dans des dérivés de la formamide, en particulier dans la diméthylformamide.

Certains brevets font état de l'action des dérivés du dioxyde de soufre sur l'amalgame de sodium. Le dérivé le plus couramment utilisé est l'hydrogénosulfite de sodium (27)(28) en solution aqueuse.

Il ressort de cette étude bibliographique que le principal produit de la réaction est le dithionite de sodium.

I.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

I.2.1 - Conditions expérimentales

La teneur en sodium de l'amalgame a été choisie de façon à obtenir un composé liquide, dans le but d'une éventuelle comparaison avec la cinétique du métal pur. Ce composé doit, en outre, présenter dans un large intervalle de température une pression de vapeur de mercure assez faible. De ce fait nous avons été conduit à utiliser un amalgame à 0,205 % en masse de sodium. L'étude cinétique a été réalisée entre -10°C et 80°C à la pression de 150 Torr. La durée des expériences est de 14 heures.

I.2.2 - *Résultats cinétiques*

a) - Loi cinétique

Dans ces conditions, les courbes représentant la consommation Δm en moles de gaz par cm^2 en fonction du temps en minutes ne sont pas linéaires (figure 12). Elles peuvent être représentées d'une manière satisfaisante, quelle que soit la température, par une expression de la forme :

$$\Delta m = k \log (t+t_o) + A$$

qui devient en tenant compte des conditions initiales t=0, $\Delta m = 0$:

$$\Delta m = k \log (at + 1) \qquad a = \frac{1}{t_o}$$

La figure 13 rend compte de cette représentation. Le tableau VI donne les valeurs des paramètres k et a.

Tableau VI

T°C	-10	20	40	80
10^5 k moles cm^{-2}	1,36	1,72	2,06	2,30
10^2 a en mn^{-1}	7,08	5,55	5,56	8,09

On remarque que pour une expérience donnée, t_o reste faible par rapport à la durée de l'expérience, d'autre part que "a" varie avec la température.

b) - Influence de la température

La vitesse $v = \frac{d\Delta m}{dt}$ évaluée à degré d'avancement constant suit la loi d'Arrhenius (figure 14). Les valeurs de

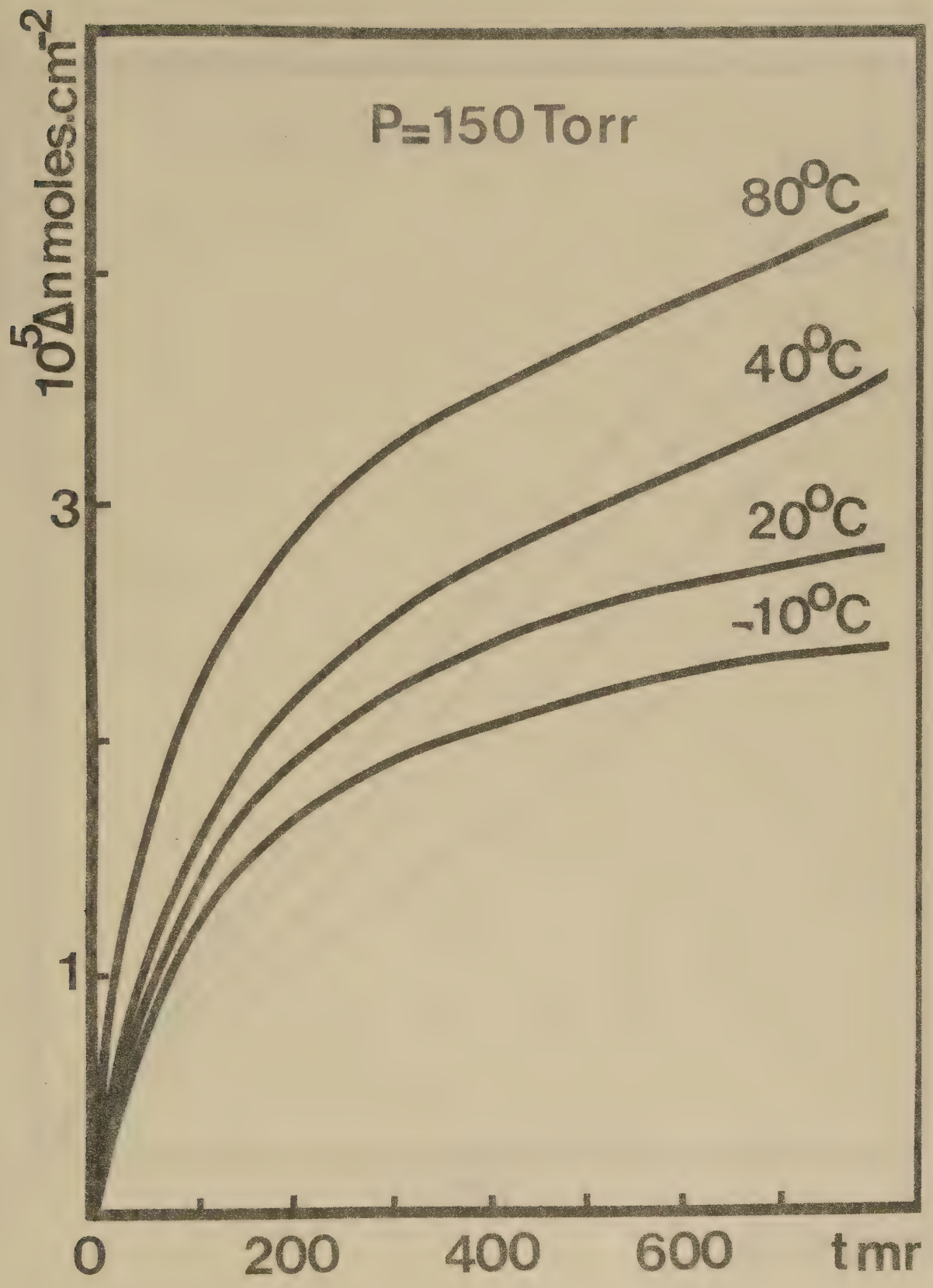
P=150 Torr
80°C
40°C
20°C
-10°C
$10^5 \Delta n$ moles.cm^{-2}
3
1
0
200
400
600
t mr

FIGURE:12

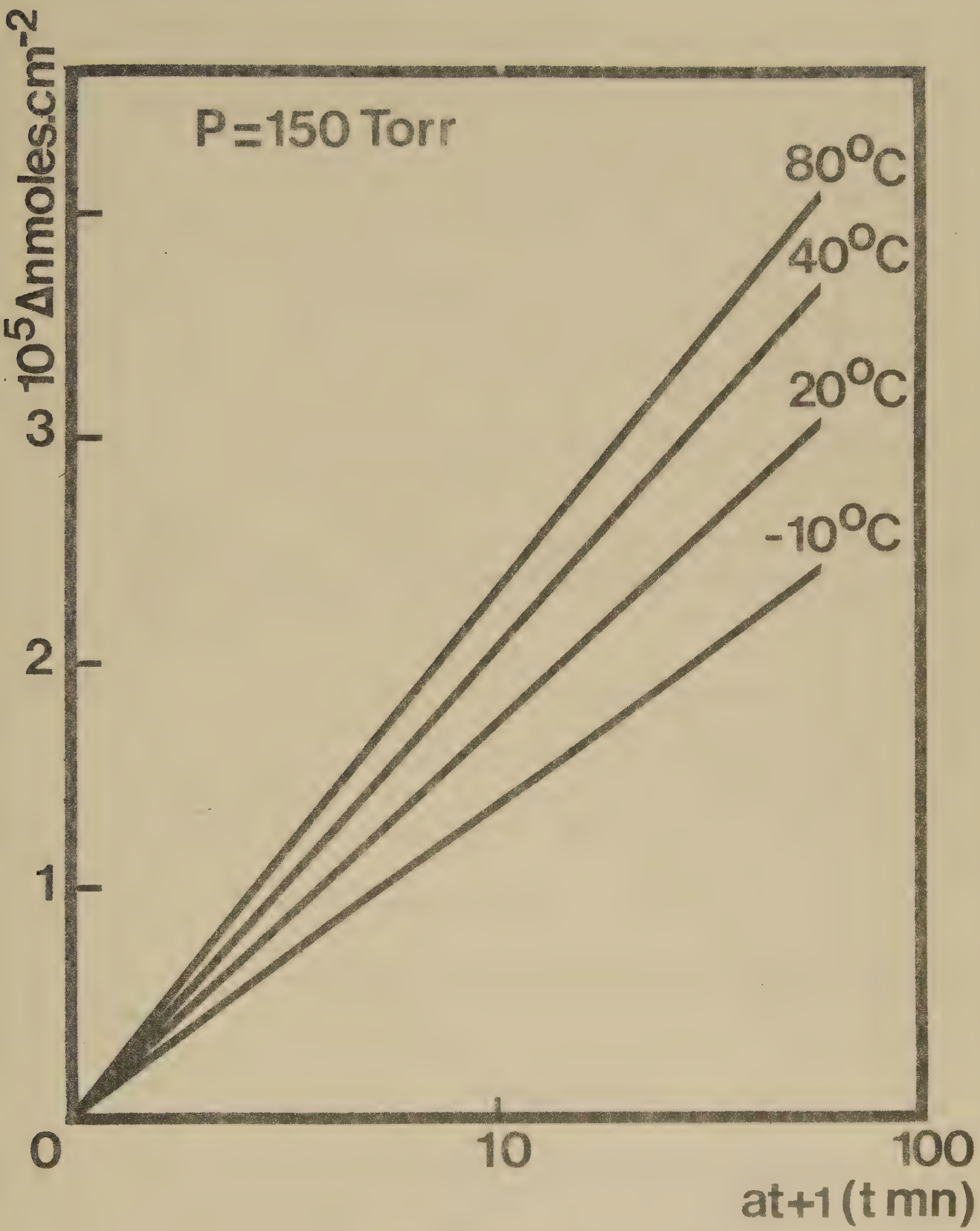

FIGURE :13

l'énergie d'activation empirique sont données dans le tableau VII.

Tableau VII

10^5 Δm moles cm^{-2}	1	2	3
E en Kcal $mole^{-1}$	2,9	4	5,6

On note que cette énergie d'activation augmente avec le degré d'avancement.

Par ailleurs, la constante k (figure 14) suit la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation correspondante est évaluée à 1,1 Kcal $mole^{-1}$.

c) - Influence de la pression

Cette étude a été réalisée entre 70 et 500 Torr à la température de 40°C (figure 15). Dans ce domaine la loi cinétique est toujours de la forme :

$$\Delta m = k \log (at + 1)$$

Le tableau VIII donne les valeurs de paramètres k et a.

Tableau VIII

P Torr	77	120	150	300	418
10^5 k moles cm^{-2}	1,86	1,98	2,06	2,08	2,10
10^2 a en mn^{-1}	4,81	5,20	8,09	6,90	7,74

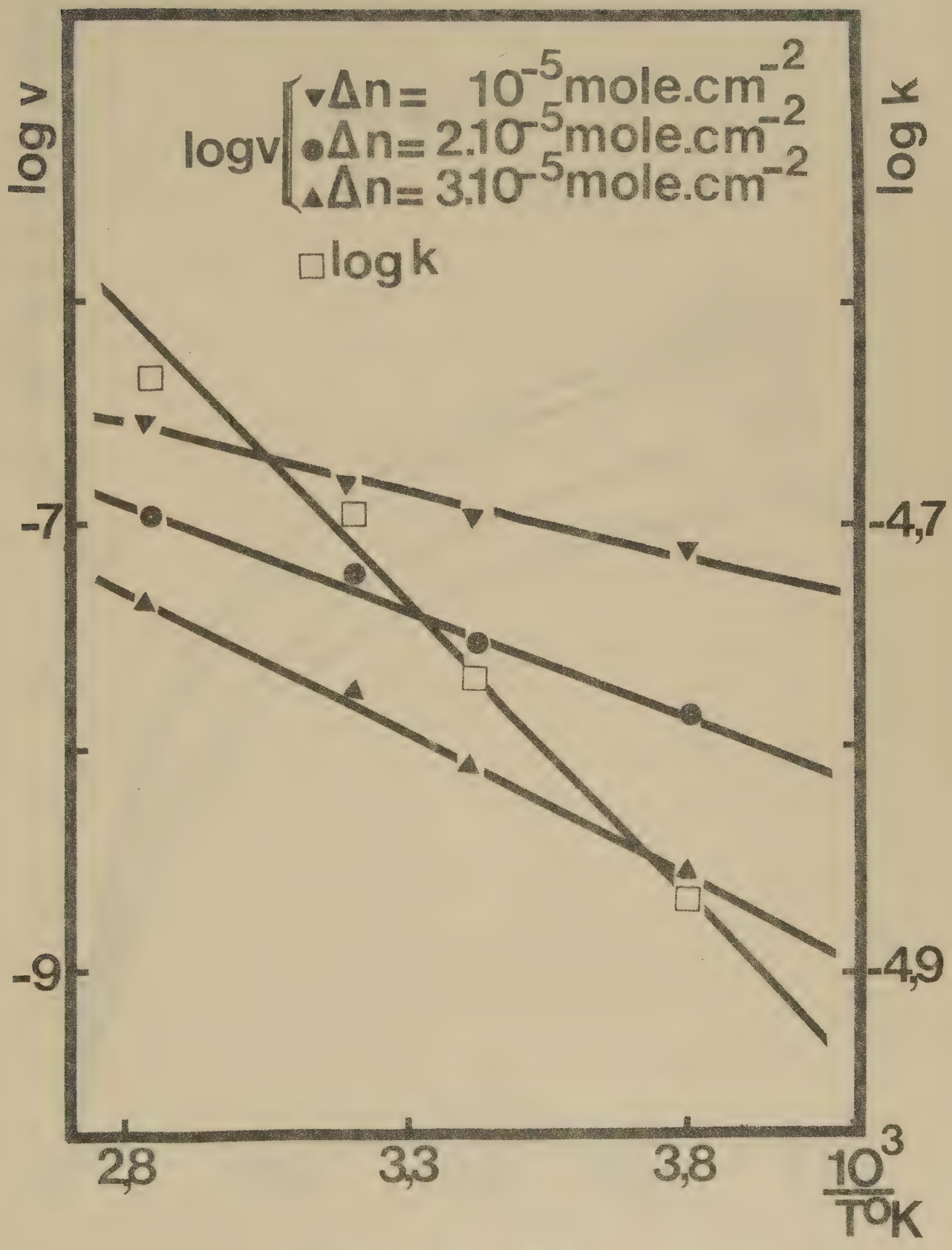
log v
log k
logv
▼Δn= 10⁻⁵mole.cm⁻²
●Δn= 2.10⁻⁵mole.cm⁻²
▲Δn= 3.10⁻⁵mole.cm⁻²
□log k
-7
-9
-4,7
-4,9
2,8
3,3
3,8
10³/T°K

FIGURE : 14

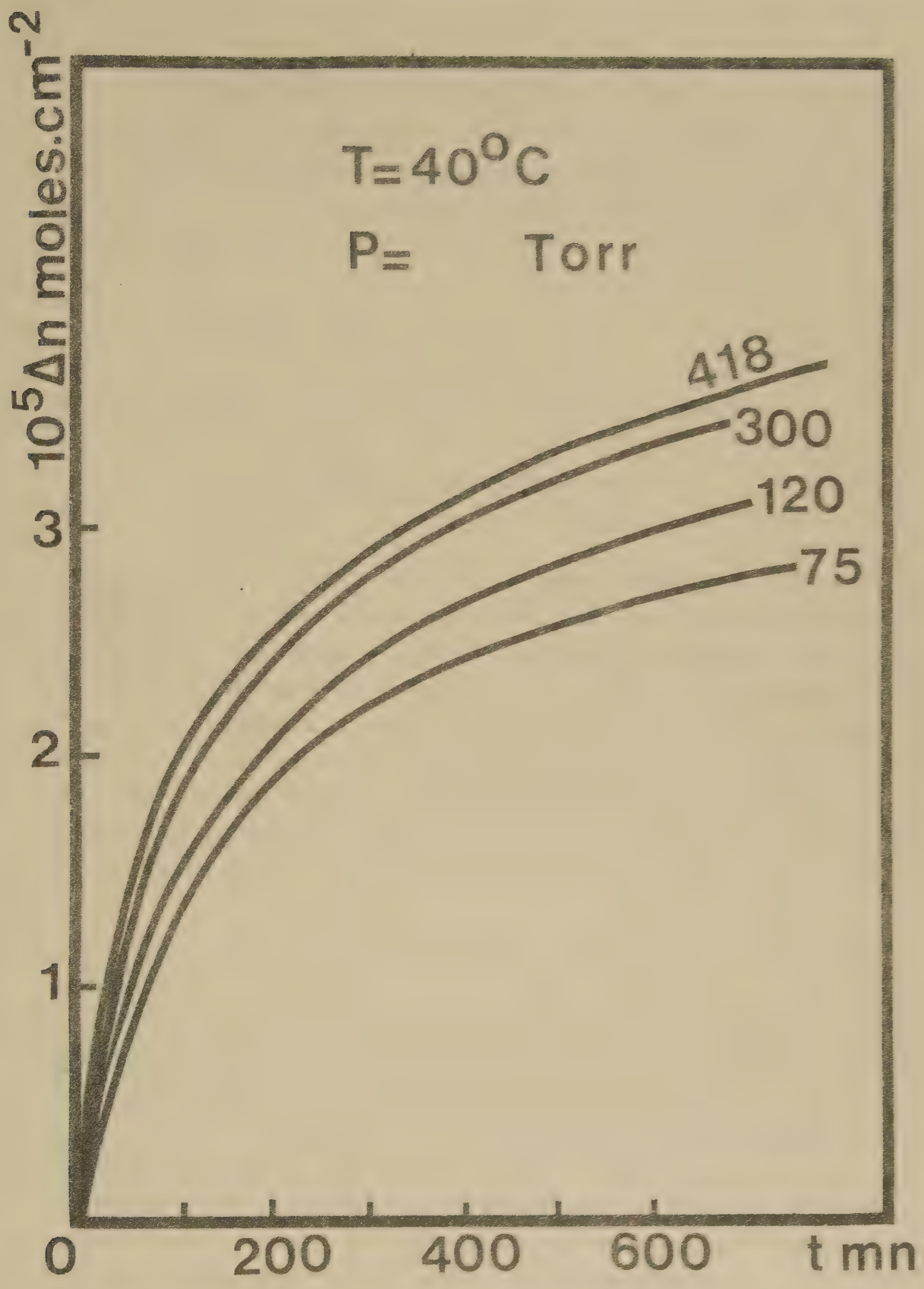
$10^5 \Delta n$ moles.cm^{-2}
T=40°C
P=
Torr
418
300
120
75
3
2
1
0
200
400
600
t mn

FIGURE:15

Pour mettre en évidence la nature de la faible influence de la pression sur la vitesse de réaction à degré d'avancement constant, nous avons porté sur la figure 16, $\frac{1}{v}$ en fonction de $\frac{1}{P}$ pour trois valeurs de Δm. Les droites obtenues d'équation :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\alpha P} + \beta$$

montrent que l'on peut mettre v sous la forme :

$$v = v^o \frac{aP}{aP+1} \qquad \text{avec } a = \alpha\beta \quad v^o = \frac{1}{\beta}$$

Dans l'intervalle de pression exploré, la pression d'après le tableau VIII semble ne pas avoir beaucoup d'influence sur la constante k. On remarque toutefois que la constante k relative à la pression de 77 Torr est légèrement inférieure aux valeurs prises pour les pressions plus élevées. On peut penser qu'il s'agit là de l'amorce d'une influence de la pression. Nous n'avons malheureusement pas pu vérifier la validité de cette hypothèse, notre appareillage ne nous permettant pas d'opérer à des pressions plus faibles.

I.2.3 - *Produit formé*

Il est à noter que la conduite des expériences s'est poursuivie jusqu'à consommation de 10 % au maximum du sodium de l'amalgame. Dans ces conditions, le produit obtenu se présente sous l'aspect d'un film de couleur grise flottant à la surface de l'amalgame et se plissant légèrement sans se détériorer sous l'action d'une vibration. L'analyse chimique montre qu'il s'agit de dithionite de sodium pur ; ce résultat est en accord avec les données bibliographiques.

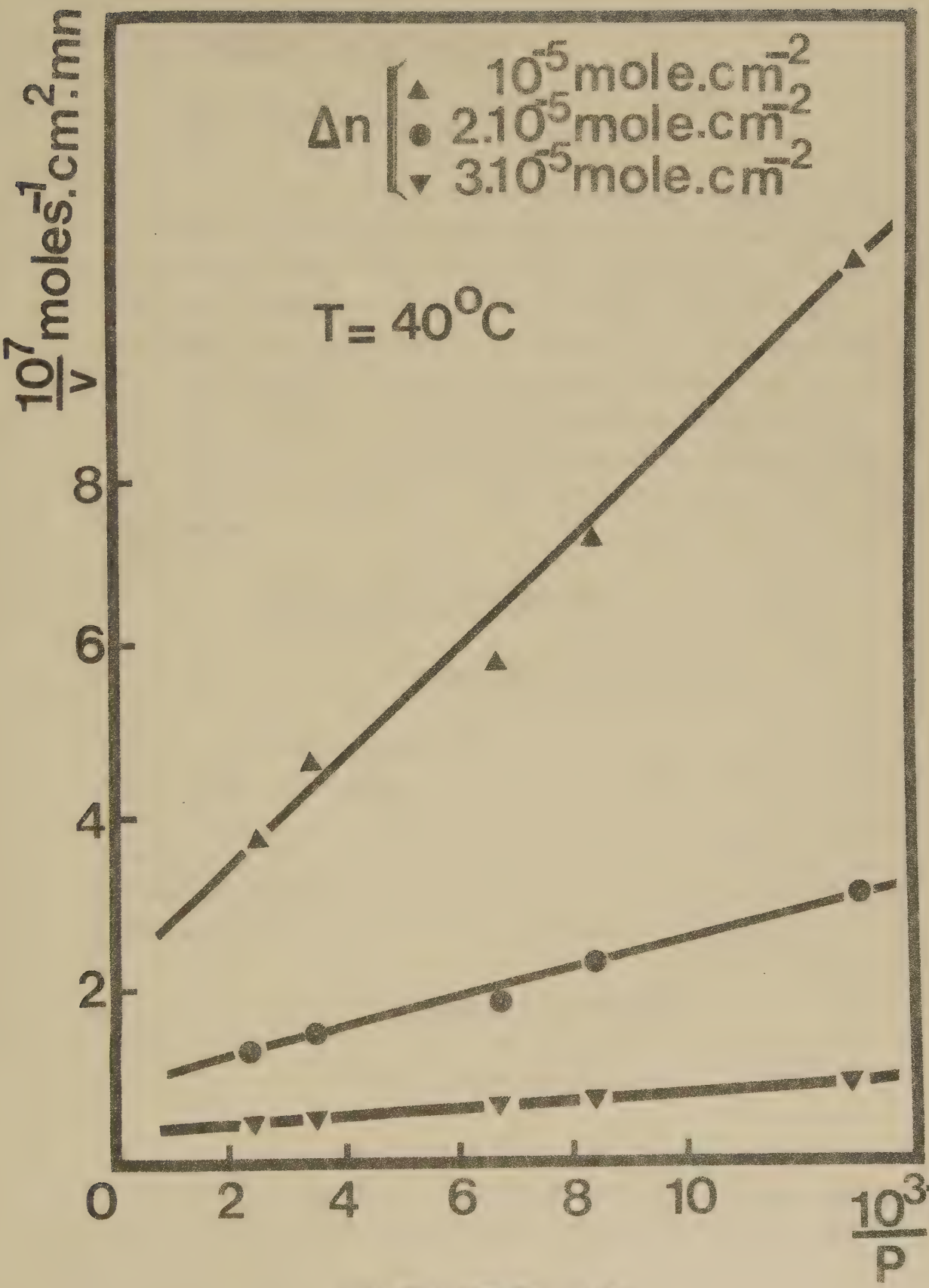
$\frac{10^7}{v}$ moles^{-1}.cm^2.mn
Δn
▲ 10^{-5}mole.cm^{-2}
● 2.10^{-5}mole.cm^{-2}
▼ 3.10^{-5}mole.cm^{-2}
T= 40°C
8
6
4
2
0
2
4
6
8
10
$\frac{10^3}{P}$Torr^{-1}

FIGURE: 16

II - L'AMALGAME DE POTASSIUM

II.1 - BIBLIOGRAPHIE

Les données bibliographiques concernant la réduction du dioxyde de soufre par l'amalgame de potassium sont notablement plus rares que celles relatives à la même réduction par l'amalgame de sodium. D'après Rougeot (22) on doit prolonger pendant 7 heures le contact entre l'amalgame et le gaz sous pression atmosphérique pour obtenir le dithionite de potassium. Selon Hohn (29) une réaction secondaire se produirait pour donner un mélange d'oxyde et de sulfure de mercure II lorsque l'expérience est conduite jusqu'à épuisement de l'amalgame.

II.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.2.1 - Conditions expérimentales

Des considérations identiques à celles formulées à propos de l'amalgame de sodium nous ont conduit à limiter notre étude à un amalgame à 0,106 % en masse. Le domaine de température exploré est compris entre 0 et 80°C. La pression de gaz utilisée pour nos essais est de 150 Torr. La durée des expériences est environ de 14 heures.

II.2.2 - Résultats cinétiques

a) - Loi cinétique

Les résultats cinétiques obtenus sont décrits par la figure 17. Après une période initiale d'allure parabolique -peu reproductible- le régime cinétique devient linéaire.

On notera que la partie initiale des courbes cinétiques semble se prolonger d'autant plus que la température

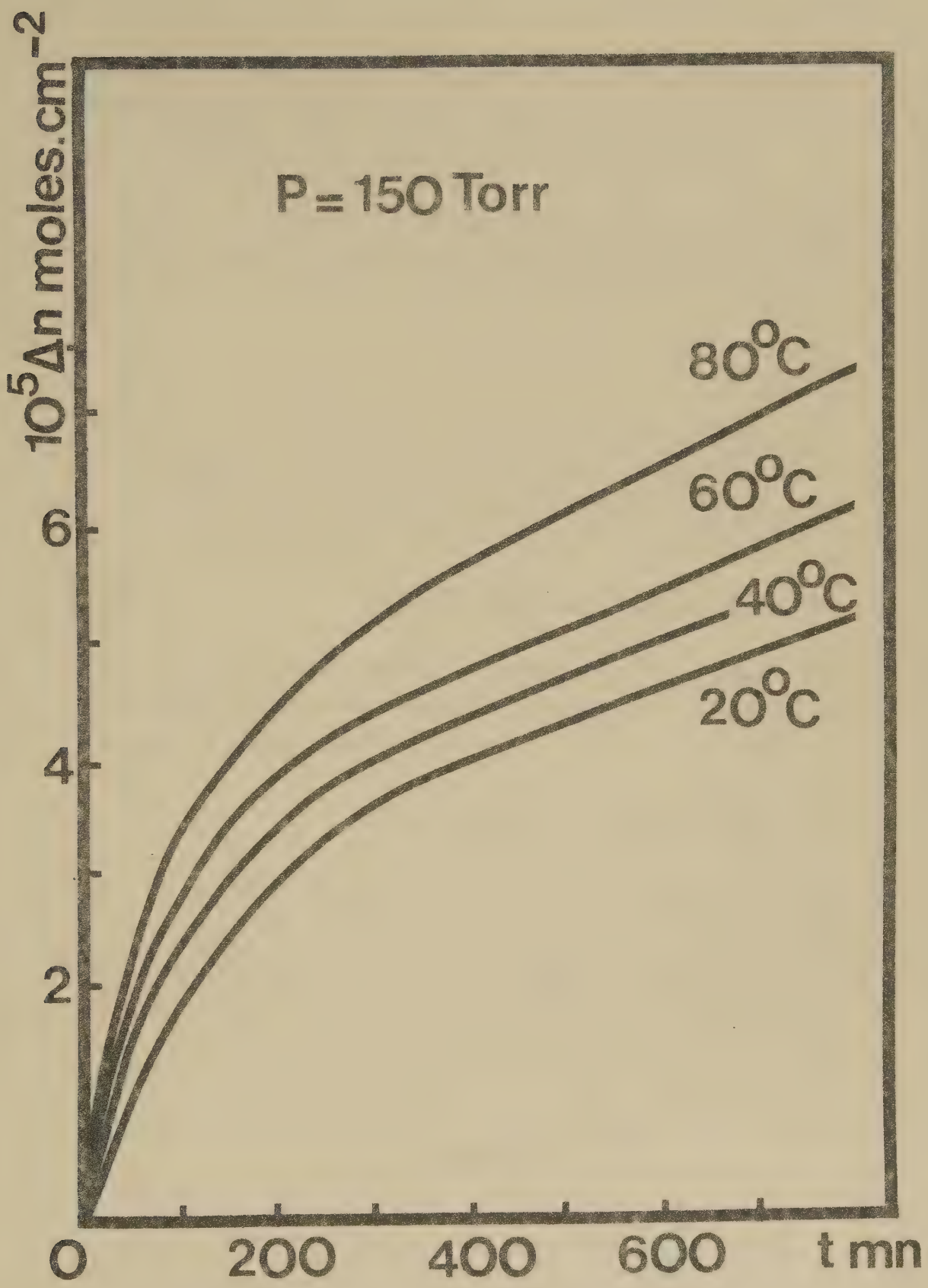
$10^5 \Delta n$ moles.cm^{-2}
P = 150 Torr
80°C
60°C
40°C
20°C
6
4
2
0
200
400
600
t mn

FIGURE : 17

est basse. Compte-tenu de la mauvaise reproductibilité de ce premier stade, nous n'avons effectué une étude détaillée que sur la période linéaire des courbes cinétiques.

Le tableau IX donne les valeurs de la constante k_ℓ relatives à la période linéaire des courbes cinétiques.

Tableau IX

T°C	20	40	60	80
10^8 k_ℓ moles cm^{-2} mn^{-1}	2,92	3,4	3,7	4,17

b) - Influence de la température

Du diagramme d'Arrhenius de la figure 18 nous déduisons la valeur de l'énergie d'activation. Cette dernière est de 1,0 Kcal $mole^{-1}$.

c) - Influence de la pression

Les courbes cinétiques pour des pressions allant de 70 à 400 Torr à 40°C sont représentées sur la figure 19. Les vitesses en régime linéaire déterminées d'après ces courbes (tableau X) peuvent s'exprimer par la relation :

$$k_\ell = k_o \frac{aP}{aP+1}$$

Tableau X

P en Torr	70	110	150	330
10^8 k_ℓ moles cm^{-2} mn^{-1}	1,96	2,7	3,4	5,42

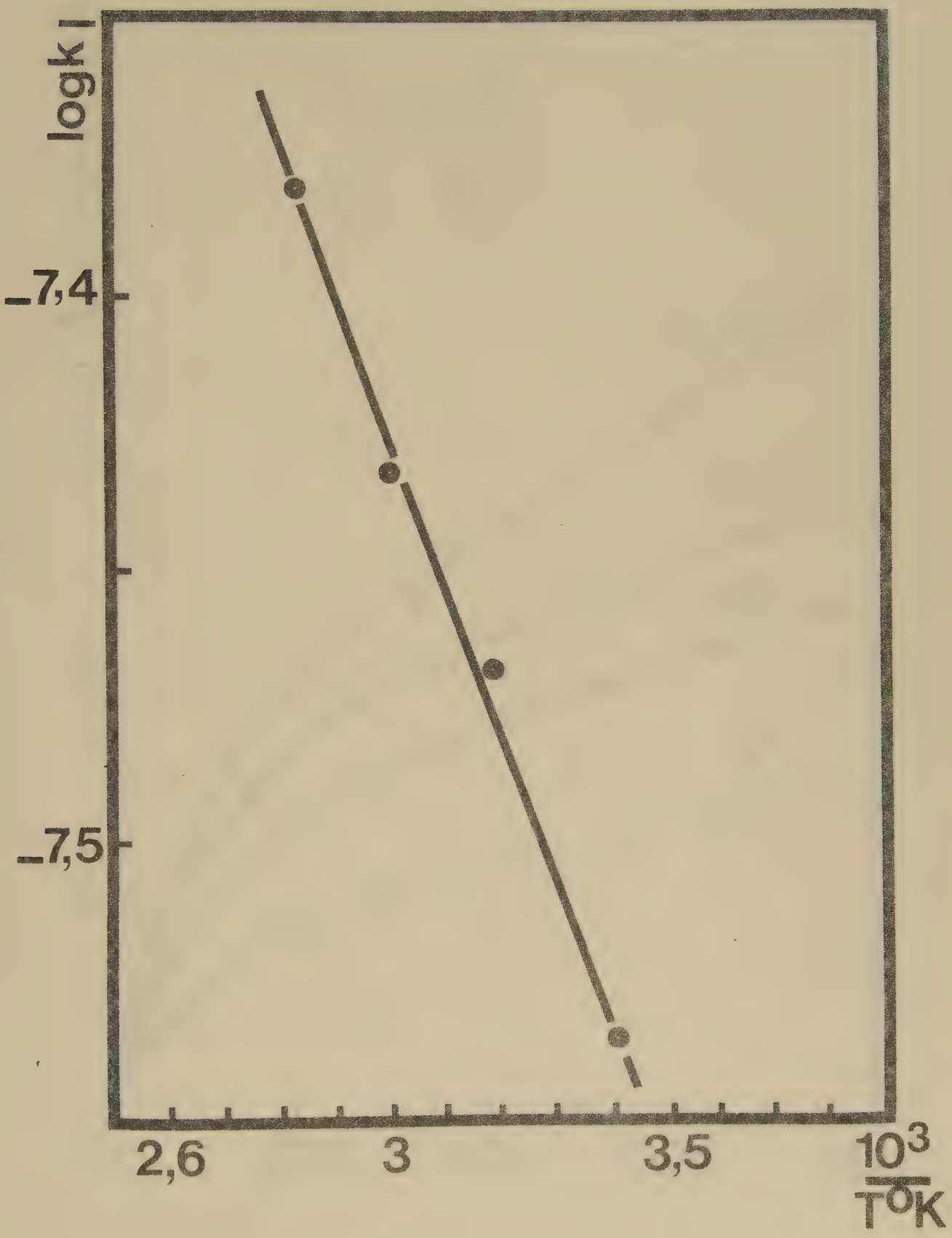

FIGURE : 18

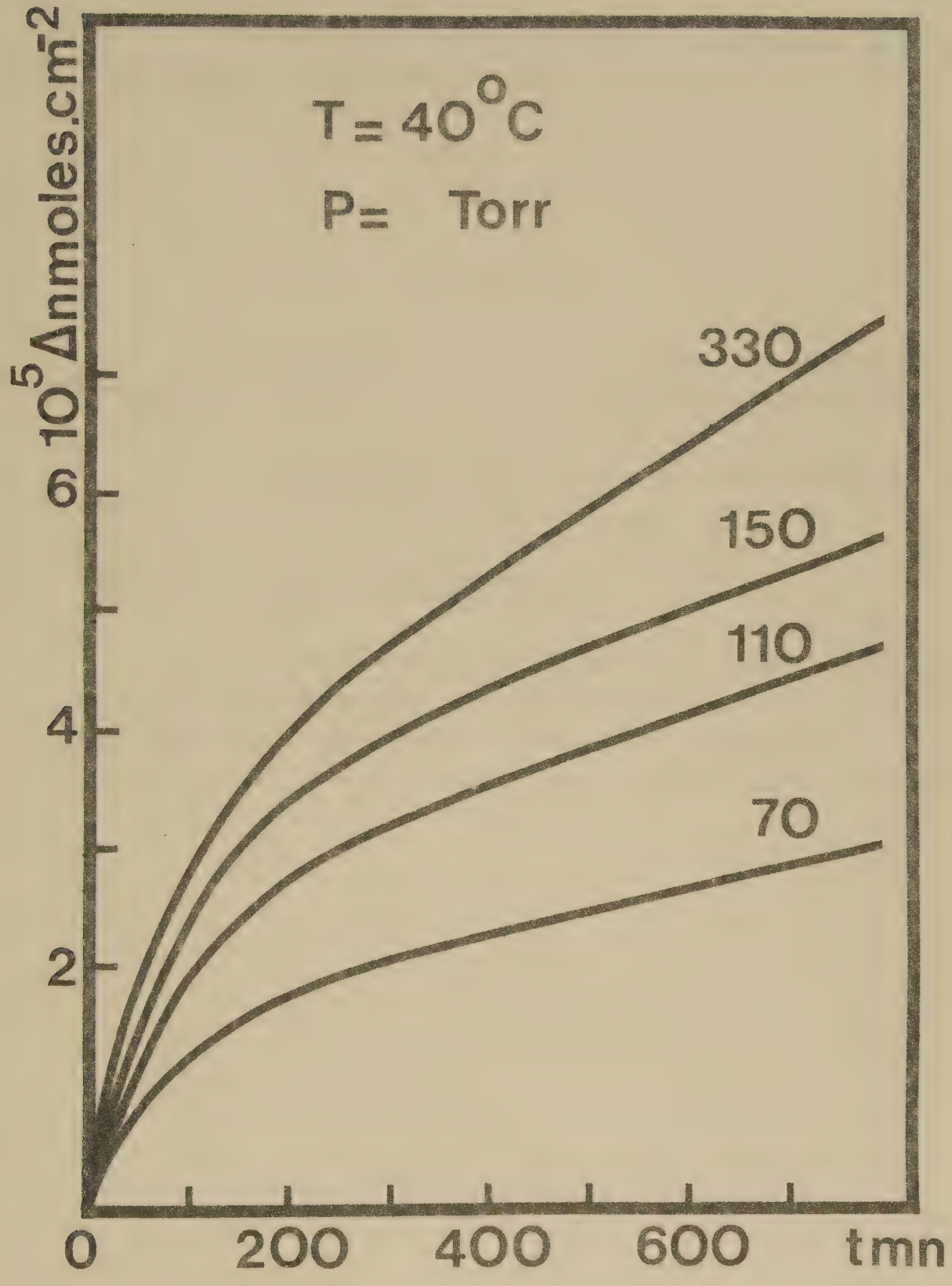

FIGURE: 19

Les valeurs de k_o et a sont déterminées par extrapolation à partir de la figure 20. On trouve :

$$k_o = 10^{-7} \text{ mole cm}^{-2} \text{ mn}^{-1}$$

$$a = 3,4.10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$$

II.2.3 - Produit formé

Ici encore, les essais ont été effectués jusqu'à consommation de 20 % maximum du potassium de l'amalgame.

L'analyse chimique du produit gris montre qu'il s'agit du dithionite de potassium.

II.3 - ESSAI D'INTERPRETATION

Le modèle d'un régime mixte de sorption-réaction, développé dans le paragraphe relatif à l'oxydation du potassium pur pour interpréter nos résultats expérimentaux, semble pouvoir rendre compte également de l'oxydation de l'amalgame.

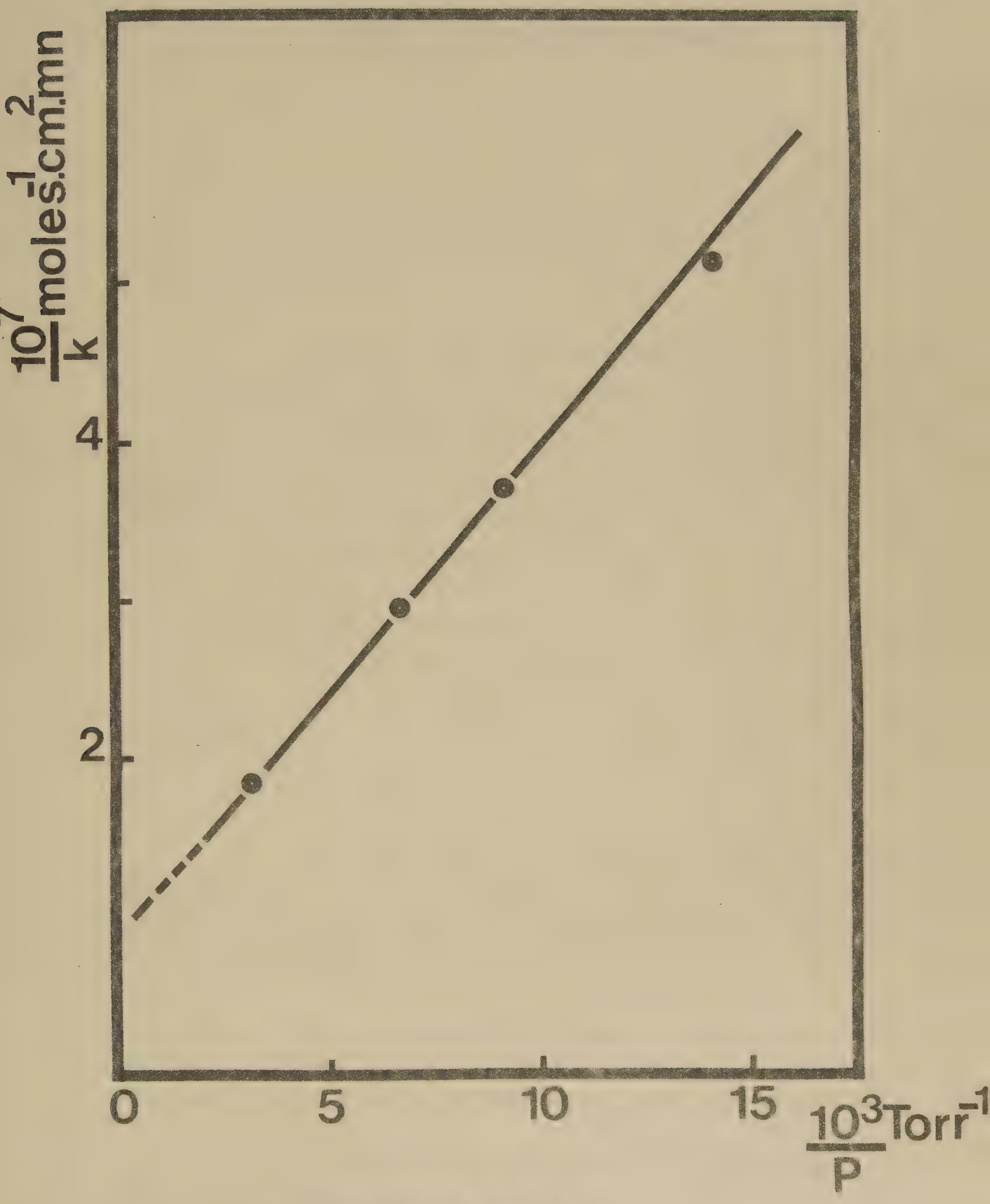

FIGURE:20

RESUMÉ ET CONCLUSIONS GENERALES

Notre travail expérimental a été consacré à l'étude de l'oxydation des métaux alcalins et de leur amalgame par le dioxyde de soufre.

- *Pour le sodium liquide*, nous avons obtenu différents produits de réaction dont un seul a pu être identifié (Na_2S). La loi cinétique observée entre 110 et 220°C -de type logarithmique- ainsi que l'existence de plusieurs produits nous incitent à penser que le modèle d'Evans est applicable. La cinétique serait donc contrôlée par une diffusion de matière dans des passages préférentiels.

- *Avec le potassium*, le seul produit formé est le dithionite de potassium. La cinétique d'oxydation entre 70 et 130°C est caractérisée par deux périodes : une première d'allure parabolique, une deuxième linéaire dépendant de la pression. Un régime mixte de sorption-réaction rend bien compte de ces résultats expérimentaux.

- *Pour le césium*, la réaction étudiée est certainement complexe, ce qui explique qu'aucune loi cinétique n'ait pu être dégagée des résultats expérimentaux d'ailleurs très peu reproductibles.

- *Avec l'amalgame de sodium*, la réaction du point de vue qualitatif s'est révélée plus simple que celle du métal pur : le dithionite de sodium se forme uniquement.

Du point de vue quantitatif, l'amalgame de sodium se distingue aussi du métal par sa réactivité vis à vis

du dioxyde de soufre. La loi cinétique logarithmique est conservée mais la vitesse est plus grande.

- L'oxydation de *l'amalgame de potassium* par le dioxyde de soufre présente des analogies frappantes avec celle du métal pur : lois cinétiques identiques, même produit formé ; de plus à 70°C par exemple les vitesses sont sensiblement du même ordre. Nous admettons que le modèle d'oxydation proposé dans le cas du potassium est également valable pour son amalgame.

Par ailleurs nous avons effectué une étude cristallographique du dithionite de sodium (voir Annexe I) qui nous a permis d'indexer son diagramme de poudre.

Enfin, pour interpréter les lois cinétiques obtenues, nous avons effectué une étude critique des modèles proposés par Mott et Cabrera d'une part et Grimley et Trapnell d'autre part.

Annexe I

DIAGRAMME DE POUDRE DU TETRAOXODISULFATE (III) DE DISODIUM(*)

En étudiant la réaction du dioxyde de soufre sur le sodium métallique, nous nous sommes aperçus que le tétraoxodisulfate III de disodium (sulfate (III) de sodium ou dithionite de sodium) ($Na_2S_2O_4$) éventuellement formé, n'était pas identifiable par la méthode Debye-Scherrer, son diagramme de poudre n'étant pas connu. La structure du sulfate III de sodium avait cependant été déterminée par Dunitz (31) à l'aide des diagrammes de Weissemberg relatifs aux plans (hk0, h0ℓ et 0kℓ).

Le tétraoxodisulfate (III) de disodium cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace P2/c) avec les paramètres de maille suivant : a = 6,404 Å ; b = 6,559 Å ; c = 6,586 Å ; β = 119,52° ; deux molécules $Na_2S_2O_4$ ou quatre groupements $NaSO_2$ par maille. Les molécules sont disposées en doubles couches parallèles et perpendiculaires à l'axe b. Chaque double couche est séparée de la suivante par 3,3 Å expliquant ainsi le clivage très prononcé des cristaux suivant le plan 010.

Cependant, l'étude de Dunitz, se limitant aux trois systèmes d'indice indiqués ci-dessus, ne donne pas d'indication d'intensité de raies pour les autres plans hkℓ. Seuls, Hanawalt et coll. (32) donnent la liste des principales raies

(*) - Les résultats de cette étude ont fait l'objet d'une note publiée précédemment (30).

mais ils supposent avoir travaillé sur le composé dihydraté. Néanmoins, leur liste de raies correspond approximativement avec celle du produit anhydre.

Nous avons donc établi le diagramme de poudre du dithionite de sodium anhydre, à la fois expérimentalement par diffractométrie des rayons X et par le calcul à l'aide des données de structure établies par Dunitz (31).

Nous avons utilisé du dithionite de sodium de deux provenances différentes, l'un à 88 % en masse(*), l'autre à 92 % obtenu à partir du procédé au zinc. La teneur en dithionite a été déterminée par la méthode de Kolthoff et Belcher (3). Dans les deux cas la principale impureté est le sulfite de sodium (33).

Les raies obtenues au diffractomètre Philips avec la radiation CuK_α et leur intensité relative I/I_1 (I_1, intensité de la raie d = 3,27 Å) sont données respectivement sur les première et troisième colonnes du tableau I, à l'exception de quatre raies de faible intensité provenant du sulfite (33).Une petite différence dans les intensités relatives est observée entre les deux variétés. Les résultats du tableau I concernent le produit Merck.

La poudre de dithionite, intimement mélangée à une substance inerte aux rayons X, donne un spectre identique avec la même raie intense à d = 3,27 Å, éliminant ainsi l'hypothèse d'une poudre dont les cristallites seraient toutes orientées de la même façon.

Grâce aux positions u, v, w des atomes S, Na, O_1 et O_2, nous avons calculé l'intensité des raies pour chaque

---

(*) - Produit Merck

valeur de hkℓ selon :

$$I = [F]^2 \; p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$$

avec : $$F = \sum_{1}^{N} f_n \; e^{2\pi i (hu_n + kv_n + \ell w_n)} \; B_T$$

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont f_{S^o}, f_{Na^+} et $f_{O^{-1/2}}$ (moyenne entre f_{O^o} et $f_{O^{-1}}$). Le facteur de température B_T, déterminé par Dunitz, est pris égal à $e^{-0,335 \sin^2 \theta}$.

Le tableau I nous donne donc successivement :

- les valeurs des distances réticulaires d_{obs} et d_{cal}.

- les intensités relatives I/I_1 observées avec I_1, intensité de la raie d = 3,27 Å la plus forte déterminée expérimentalement.

- les intensités relatives I/I_1 observées et calculées en prenant cette fois-ci comme référence I_1 l'intensité de la raie d = 2,82 Å la plus forte théoriquement.

- les indices hkℓ correspondants à ces diverses raies.

D'après les résultats de ce tableau, on remarque que l'intensité de la raie expérimentale la plus forte (d = 3,27 Å), correspondant aux plans $10\bar{2}$ et 020, est anormalement importante du fait du clivage des cristaux dans le plan 010. Il est donc normal de prendre comme référence la somme des intensités des plans $12\bar{1}$ et 120 (d = 2,82 Å) qui est d'après le calcul la plus importante, afin de pouvoir

comparer utilement les intensités relatives observées et calculées. A quelques exceptions près (la raie 3,27 Å en particulier), on trouve une assez bonne concordance entre les valeurs de ces deux intensités justifiant ainsi l'exactitude de la représentation de la structure du dithionite.

TABLEAU I

d_{obs}	d_{calc}	$(I/I_1)_{obs}$ (*)	$(I/I_1)_{obs}$ (**)	$(I/I_1)_{calc}$ (**)	$h\ k\ l$
–	6,559	0	0	0,8	0 1 0
5,56	5,573	11	31	34	1 0 0
4,29	4,316	21	60	23	0 1 1
4,25	4,263			37 71	1 1 $\bar{1}$
	4,247			11	1 1 0
3,27	3,292	100	280	17 91	1 0 $\bar{2}$
	3,279			74	0 2 0
–	2,942	0	0	0,02	1 1 $\bar{2}$
2,92	2,927	12	33	34	1 1 1
2,86	2,877	10	29	6	2 1 $\bar{1}$
	2,865			44 54	0 0 2
	2,846			4	0 2 1
2,82	2,831	35	100	95 100	1 2 $\bar{1}$
	2,826			5	1 2 0
2,78	2,804	26	75	10 71	2 0 $\bar{2}$
	2,789			61	2 0 0
–	2,626	0	0	0,1	0 1 2
2,57	2,578	0,5	1,4	3,5	2 1 $\bar{2}$
–	2,564	0	0	0,8	2 1 0
–	2,323	0	0	1,8	1 2 $\bar{2}$
2,31	2,316	4	12	21	1 2 1
2,288	2,291	0,8	2,4	2	2 2 $\bar{1}$
–	2,186	0	0	0,7	0 3 0
2,15	2,158	2,5	7	5 24	0 2 2
	2,153			19	1 0 2
–	2,131	0	0	0,6	2 2 $\bar{2}$
2,12	2,123	1,6	5	0,6 2,2	2 2 0
	2,101			1,6	3 0 $\bar{2}$
2,052	2,055	1,4	4	11	1 1 3
–	2,046	0	0	1	1 1 2
–	2,043	0	0	0,2	0 3 1
–	2,037	0	0	0	2 1 $\bar{3}$
2,022	2,037	7	20	0,5 24	1 3 $\bar{1}$
	2,035			1,5	1 3 0
	2,024			22	2 1 1
1,995	2,001	1,3	3,8	1,6 7	3 1 $\bar{2}$
	1,996			5,4	3 1 $\bar{1}$
–	1,858	0	0	1,7	3 0 0
–	1,834	0	0	0,6	0 1 3
–	1,821	0	0	0	1 3 $\bar{2}$
1,815	1,818	1,5	4,3	5	1 3 1
1,802	1,806	9	26	20 45	1 2 $\bar{3}$
	1,806			0	2 3 $\bar{1}$
	1,800			4	1 2 2
	1,798			0,5	3 1 $\bar{3}$
	1,794			10,5	2 2 $\bar{3}$
	1,787			4,8	3 1 0
	1,785			5,2	2 2 1
1,763	1,769	5	14	0,6 1,2	3 2 $\bar{2}$
	1,766			0,6	3 2 $\bar{1}$
–	1,738	0	0	0,02	0 3 2
1,72	1,724	2	6	4,5 5	2 3 $\bar{2}$
	1,720			0,5	2 3 0
1,65	1,651	1,6	4,5	9 10	0 2 3
	1,646			1	2 0 $\bar{4}$
1,636	1,640	1,5	4,2	2,4 7	0 4 0
	1,635			4,6	2 0 2
1,622	1,624	5	14	18	3 2 $\bar{3}$
–	1,616	0	0	0,4	3 2 0
–	1,601	0	0	2,4	4 0 $\bar{2}$
–	1,597	0	0	0	2 1 4
–	1,589	0	0	3,3	1 0 $\bar{4}$
–	1,587	0	0	2,6	2 1 2
1,571	1,577	2	6	0,1 9	0 4 1
	1,574			5	1 4 $\bar{1}$
	1,573			0	1 4 0
	1,568			4	3 0 $\bar{4}$
–	1,555	0	0	2,4	4 1 $\bar{2}$
–	1,545	0	0	0,8	1 1 $\bar{4}$
1,421	–	1,6	4,5	–	–
1,414	–	8	24	–	–

(*) I_1 ($d = 3,27$) = 100; (**) I_1 ($d = 2,82$) = 100.

Annexe II

Rappelons qu'en atmosphère de dioxyde de soufre la loi d'oxydation du sodium et de son amalgame est logarithmique. Parmi les nombreux modèles proposés pour rendre compte d'une telle cinétique nous en avons retenu quatre :

a) - le modèle de Mott et Cabrera
b) - le modèle de Grimley et Trapnell
c) - le modèle d'Uhlig
d) - le modèle d'Evans

Dans le cas de l'oxydation du sodium, nous avons admis que le modèle d'Evans est le plus compatible avec l'existence de plusieurs produits de réaction.

La recherche des mécanismes susceptibles de rendre compte des lois cinétiques observées nous ayant conduit à étudier le modèle de Mott et Cabrera et celui de Grimley et Trapnell, il nous a paru intéressant de revoir l'ensemble des travaux théoriques réalisés par ces auteurs.

Dans un premier paragraphe, nous étudierons les différents régimes purs en cinétique hétérogène à partir du modèle de Mott et Cabrera. Le deuxième paragraphe sera consacré à expliciter le modèle de Grimley et Trapnell.

Dans l'ensemble de ce travail, nous adopterons la terminologie de J. BESSON (34).

I - ETUDE DES DIFFERENTS REGIMES PURS A PARTIR DU MODELE DE MOTT ET CABRERA.

Considérons une couche d'oxyde de type n avec interstitiels métalliques au contact de son métal, placée dans une atmosphère d'oxygène. Nous supposerons d'une part qu'il existe à l'interface externe une couche adsorbée d'oxygène atomique, d'autre part que le défaut du réseau δ est totalement ionisé en δ^+ et e^-, c'est à dire (M^+) et e^-.

Nous désignerons par :

y : l'épaisseur de la couche

ΔG_1 : l'enthalpie libre de dissolution de l'ion dans l'oxyde à partir du métal

A_1 : l'énergie d'activation correspondante

k_1 et k'_1 : les constantes de vitesses correspondantes

ΔG_2 : l'enthalpie libre d'extraction de l'électron compte-tenu de la présence de l'oxyde à la surface du métal

A_2 : l'énergie d'activation correspondante

k_2 : la constante de vitesse correspondante

A_{1d} : l'énergie d'activation de diffusion de (M^+) dans l'oxyde

D_1 : le coefficient de diffusion correspondant

A_{2d} : l'énergie d'activation de diffusion des électrons dans l'oxyde

D_2 : le coefficient de diffusion correspondant

Remarque : L'enthalpie de dissolution de l'atome est :

$$\Delta G_M = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_{ionisation}$$

A_e : l'énergie d'activation de la demi-réaction externe

k_e et k'_e : les constantes de vitesse correspondantes

ΔG_s : l'enthalpie d'adsorption de l'oxygène

A_s : l'énergie d'activation correspondante

$C_1(x,t)$ et $C_2(x,t)$ seront les concentrations volumiques moléculaires respectivement en défauts ioniques* ou électroniques

$J_1(x,t)$ et $J_2(x,t)$ les flux correspondants

Dans un tel système, il apparaît à l'interface interne une densité de charge σ_i, à l'interface externe une densité de charge σ_e (négative par suite de la transformation que nous supposerons totale de l'oxygène adsorbé en ions O^-) et enfin dans la couche une densité de charge volumique $q(C_1-C_2)$.

Différents régimes purs peuvent être envisagés. Ils correspondent au cas où l'une des constantes de vitesse a une valeur infiniment faible par rapport aux autres. Ces constantes de vitesse sont de la forme :

$$k_j = k_{oj} \exp\left(-\frac{A_j}{kT}\right)$$

Nous pouvons donc en généralisant les cas considérés par Mott (35) classer les différents régimes purs en comparant les énergies d'activation. On aura ainsi :

1) - *Un régime pur d'extraction ionique*

$$A_1 >> A_j \qquad j = 2,\ 1d,\ 2d,\ e,\ s$$

2) - *Un régime pur de diffusion ionique*

$$A_{1d} >> A_j \qquad j = 1,2,\ 2d,\ e,\ s$$

3) - *Un régime pur de demi-réaction externe*

$$A_e >> A_j \qquad j = 1,\ 1d,\ 2,\ 2d,\ s$$

(*) - Pour une concentration p, $C_1(x,t)$ et $C_2(x,t)$ représenteront les concentrations moléculaires en δ^- et h^+, $J_1(x,t)$ et $J_2(x,t)$ les flux correspondants.

4) - *Un régime pur d'extraction des électrons*

$$A_2 >> A_j \qquad j = 1,\ 1d,\ 2d,\ e,\ s$$

5) - *Un régime pur de diffusion électronique*

$$A_{2d} >> A_j \qquad j = 1,\ 2,\ 1d,\ e,\ s$$

Ce dernier cas est pratiquement impossible. Cependant Mott (36) a envisagé le cas où la diffusion des électrons par effet Tunnel serait le processus limitant.

6) - *Un régime pur de sorption*

$$A_s >> A_j \qquad j = 1,\ 2,\ 1d,\ 2d,\ e$$

En fait, les facteurs de fréquence interviennent également dans la valeur des constantes de vitesse et nous définirons dans ce qui suit un régime pur par la condition que sa constante de vitesse est finie, toutes les autres étant infinies (37).

Nous nous proposons dans ce qui suit d'étudier ces différents régimes purs.

I.1 - Régime pur d'extraction ionique

Nous supposerons que les constantes k_1 et k_1' ont une valeur finie non nulle, que les autres constantes ainsi que les coefficients de diffusion sont infinis. Les processus autres que l'extraction ionique sont alors à l'équilibre. En particulier dans la couche, on a constamment

$$\text{grad } \tilde{\mu}_1 = 0$$
$$\text{grad } \tilde{\mu}_2 = 0$$

Il existe donc dans cette couche un état d'équilibre et nous pouvons exprimer la concentration des particules par la statisque de Boltzman :

$$C_1 = C \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)$$

$$C_2 = C \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)$$

V = 0 au point de concentration $C_1 = C_2 = C$

Un potentiel V s'établit dans la couche, donné par l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{q}{\varepsilon}(C_2 - C_1) \qquad (I.1)$$

ε : constante diélectrique de l'oxyde

soit en remplaçant C_1 et C_2 par leurs expressions :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{2qC}{\varepsilon} \operatorname{sh}\left(\frac{qV}{kT}\right) \qquad (I.2)$$

en posant $\Phi = \frac{qV}{RT}$, il vient :

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{2q^2C}{kT\,\varepsilon} \operatorname{sh} \Phi \qquad (I.3)$$

On définit ainsi une épaisseur X_o* par :

$$X_o = \sqrt{\frac{kT\,\varepsilon}{2q^2C}}$$

(*) - Cette grandeur permet de distinguer les couches épaisses des couches minces d'oxyde c'est à dire suivant les définitions de Mott et Cabrera :

pour $x >> X_o$ les couches sont dites épaisses

pour $x << X_o$ les " " " minces

l'intégration de (I.3) conduit à :

$$\text{th } \frac{\Phi}{2} = A \exp\left(-\frac{x}{X_o}\right) \qquad (I.4)$$

soit :

$$\text{th } \frac{qV}{4kT} = A \exp\left(-\frac{x}{X_o}\right) \qquad (I.5)$$

Pour de faibles valeurs du potentiel V de l'ordre de 1 à 2 V d'après Mott et Cabrera (38), un développement en série conduit à :

$$V = \frac{4kTA}{q} \exp\left(-\frac{x}{X_o}\right) \qquad (I.6)$$

pour $x=0$, $V=V_o$ potentiel du métal

$$V = V_o \exp\left(-\frac{x}{X_o}\right) \qquad (I.7)$$

Cette expression est valable quelle que soit l'épaisseur de la couche pour $x << y$, et cela quel que soit le régime pur considéré hormis les deux régimes de diffusion.

Le champ E^* est donné par la relation :

$$E = - (\text{grad } V)$$

soit à l'interface interne :

$$E = -(\text{grad } V)_{x=0} = \frac{V_o}{X_o} \qquad (I.8)$$

(*) - Il peut être aussi intéressant d'évaluer la valeur moyenne du champ dans la couche entre 0 et x, valeur qui en première approximation est donnée par la corde pour une épaisseur x, soit :

$$\bar{E} = - \frac{V_o}{x} \left[\exp\left(-\frac{x}{X_o}\right) - 1 \right]$$

pour $x << X_o$ $\quad \bar{E} = \frac{V_o}{X_o}$

$x >> X_o$ $\quad \bar{E} = \frac{V_o}{x}$

Au contact du conducteur ce champ vaut :

$$E = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_o} \qquad (I.8')$$

d'où :

$$V_o = \frac{\sigma_i X_o}{\varepsilon}$$

Une fois la valeur du champ déterminée, il est aisé d'exprimer la vitesse d'extraction des ions.

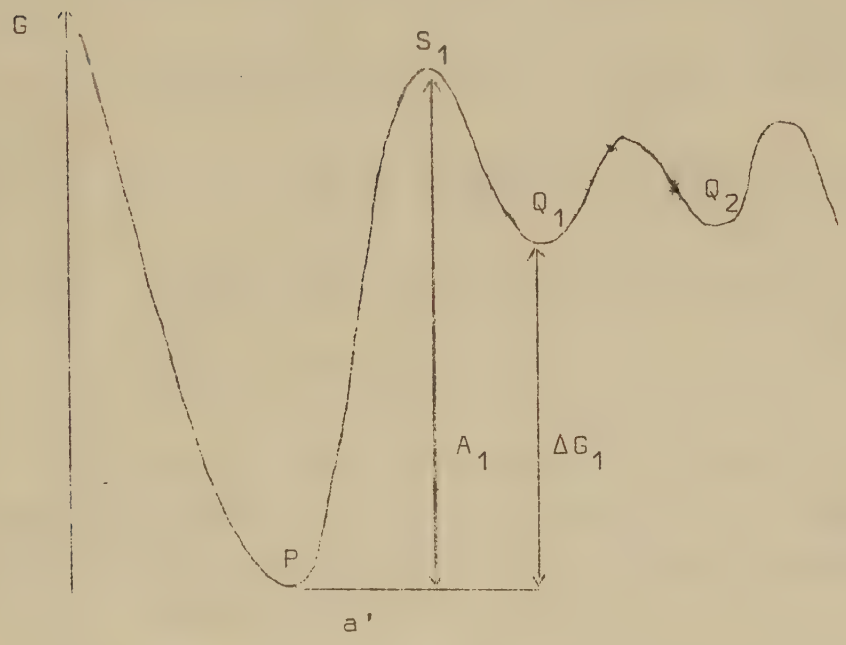

Diagramme d'enthalpie libre d'un ion métallique à l'interface métal-oxyde en l'absence de champ E

La probabilité de passage d'un ion de P dans le métal en Q_1 dans l'oxyde est :

$$r = \nu \exp\left(-\frac{A_1}{kT}\right) \qquad (I.9)$$

En présence d'un champ électrique E, cette probabilité devient :

$$r' = \nu \exp\left(-\frac{A_1}{kT}\right) \exp\left(\frac{Ea'q}{2kT}\right) \qquad (I.10)$$

et dans les mêmes conditions la probabilité inverse de passage, c'est à dire de Q_1 en P, est :

$$r'' = \nu \exp\left(-\frac{A_1 - \Delta G_1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{qa'E}{kT}\right) \qquad (I.11)$$

La vitesse résultante de passage est donc :

$$v = \nu a' \exp\left(-\frac{A_1}{kT}\right)\left[\exp\left(\frac{Ea'q}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{\Delta G_1}{kT}\right)\exp\left(-\frac{qa'E}{2kT}\right)\right] \qquad (I.12)$$

La croissance de la couche est alors :

$$\frac{dy}{dt} = NV_e \nu a' \exp\left(-\frac{A_1}{kT}\right)\left[\exp\left(\frac{Ea'q}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{\Delta G_1}{kT}\right)\exp\left(-\frac{qa'E}{2kT}\right)\right] \qquad (I.13)$$

avec N : nombre par cm^2 d'ions dans des positions identiques à P

V_e : volume équivalent

Si on admet comme Mott et Cabrera que le champ E est celui qui règne dans la couche d'oxyde, en remplaçant E par (I.8') l'intégration de (I.13) avec pour conditions aux limites t=0, y=0 conduit à :

$$y = NV_e \nu a' \exp\left(-\frac{A_1}{kT}\right)\left[\exp\frac{\sigma_i a'q}{\varepsilon 2kT} - \exp\left(\frac{\Delta G_1}{kT}\right)\exp\left(-\frac{qa'\sigma_i}{2kT}\right)\right]t \qquad (I.14)$$

Dans ces conditions, la cinétique d'extraction des ions est linéaire et ce quelle que soit l'épaisseur de la couche considérée. On remarque que la vitesse est indépendante de la pression gazeuse si σ_i l'est aussi ce qui n'est d'ailleurs pas évident a priori.

I.2 - Régime pur de diffusion ionique

Nous supposerons que le coefficient de diffusion D_1 de l'ion a une valeur finie et que les constantes de réaction ainsi que D_2 sont infinies.

Tous les processus, sauf la diffusion ionique, sont à l'équilibre ce qui impose en particulier :

- à l'interface interne :

$$C_1(o) = (C_i^o)_1$$
$$C_2(o) = (C_i^o)_2$$

- dans la couche :

$$\text{grad } \tilde{\mu}_2 = 0$$

Dans ces conditions le phénomène de diffusion est décrit par :

- l'équation du flux :

$$J_1 = - D_1 \left[\frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{q}{kT} C_1 E \right] \qquad (I.15)$$

- l'équilibre dans la couche pour les électrons :

$$C_2 = C \exp \left(+ \frac{qV}{kT} \right) \qquad (I.16)$$

- l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{q}{\varepsilon} (C_1 - C_2) \qquad (I.17)$$

- l'équation de continuité :

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = - \frac{\partial J_1}{\partial x} \qquad (I.18)$$

Un tel système ne peut recevoir qu'une solution numérique.

A/ - *Pour les couches épaisses*, Mott et Cabrera utilisent deux hypothèses :

1) - le système est à l'état stationnaire, ce qui entraîne la conservation des flux ioniques et électroniques ainsi que leur égalité :

$$J_1(x,t) = J_2(x,t) = J(x,t) \qquad (I.19)$$

2) - l'électroneutralité est réalisée dans toute la couche en dehors du voisinage des interphases :

$$C_1(x,t) = C_2(x,t) = C(x,t) \qquad (I.20)$$

Dans ces conditions, les équations du flux :

$$J_1 = - D_1 \left[\frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{q}{kT} C_1 E\right] \qquad (I.21)$$

$$J_2 = - D_2 \left[\frac{\partial C_2}{\partial x} + \frac{q}{kT} C_2 E\right] \qquad (I.22)$$

conduisent en éliminant le champ E, à l'expression :

$$\frac{J_1}{D_1} + \frac{J_2}{D_2} = - \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{\partial C_2}{\partial x} \qquad (I.23)$$

qui compte-tenu de (I.19)(I.20) et du fait que D_2 est infini devient :

$$J = - 2D_1 \frac{\partial C}{\partial x} \qquad (I.24)$$

La vitesse étant proportionnelle au flux, on retrouve la loi parabolique classique.

On peut aussi combiner (I.21) et (I.22) en éliminant $\frac{\partial C}{\partial x}$, on obtient :

$$J = 0 \qquad (I.25)$$

Ainsi en exploitant de deux manières différentes les expressions (I.21) et (I.22), on aboutit à deux expressions contradictoires du flux. L'hypothèse d'électroneutralité locale et celle de stationnarité du système ne sont donc pas compatibles avec le système, comme l'ont souligné Sarrazin et Besson (39).

B/ - *Dans le cas des couches minces*, Mott et Cabrera négligent l'effet du gradient de concentration et considèrent la diffusion sous l'effet d'un champ en 1/y. Ce traitement les conduit à une loi parabolique, mais l'assertion d'un potentiel constant et d'un champ en 1/y dans ce cas ne nous parait pas évidente.

I.3 - Régime pur de demi-réaction externe

Nous supposerons que la constante k_e a une valeur finie et que les autres constantes de réaction ainsi que les coefficients de diffusion sont infiniment grands. Tous les processus sauf la demi-réaction externe sont à l'équilibre, c'est à dire :

- dans la phase adsorbée :

$$\frac{1}{2} O_2 + s + e^- \rightleftarrows O^- - s \qquad (I.26)$$

avec $K_a P^{1/2} (1-\theta)(C_2) = \theta$

$$\text{d'où } \theta = \frac{K_a P^{1/2} C_2}{1 + K_a P^{1/2} . C_2} \qquad (I.27)$$

θ : fraction de recouvrement des sites

P : pression d'oxygène

- dans la couche :

$$\text{grad } \tilde{\mu}_1 = 0 \quad \text{d'où} \quad C_1 = C \exp\left(-\frac{qV}{kT}\right)$$

$$\text{grad } \tilde{\mu}_2 = 0 \quad \text{d'où} \quad C_2 = C \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)$$

A l'interface interne on a :

$$2(M^+) + e^- + O^- - s \rightarrow 2\langle M^+\rangle^o_+ + \langle O^{2-}\rangle^o_{2-} + s \qquad (I.28)$$

d'où : $$v_e = k'_e C_1^2 C_2 \theta - k''_e(1-\theta) \qquad (I.29)$$

$$v_e = k'_e \theta \left[C_1^2\, C_2 - \frac{1}{K_e}\left[\frac{1-\theta}{\theta}\right]\right] \qquad (I.30)$$

avec : $$K_e = \frac{k'_e}{k''_e}$$

En remplaçant θ par (I.27), l'expression (I.30) devient :

$$v_e = k'_e \frac{K_a\, C_2\, P^{1/2}}{1+K_a\, C_2\, P^{1/2}} \left[C_1^2\, C_2 - \frac{1}{K_e K_a}\frac{1}{C_2\, P^{1/2}}\right] \qquad (I.31)$$

$$v_e = k'_e \frac{K_a}{1+K_a\, C_2\, P^{1/2}} \left[C_1^2\, C_2^2\, P^{1/2} - \frac{1}{K_a K_e}\right] \qquad (I.32)$$

En remplaçant C_1 et C_2 par leur expression :

$$v_e = \frac{k''_e}{1+K_a\, C \exp\frac{qV}{kT}} \left[K_a K_e\, C^4\, P^{1/2} - 1\right] \qquad (I.33)$$

La croissance de la couche est alors donnée par l'équation différentielle :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k''_e\, V_e \left[K_a K_e\, C^4\, P^{1/2} - 1\right]}{1 + K_a\, P^{1/2}\, C \exp\frac{qV}{kT}} \qquad (I.34)$$

Nous pensons que la constante k''_e est modifiée par l'existence d'un champ E qui correspond à une chute de potentiel au voisinage de l'interface externe. D'autre part on ne

connait pas l'expression de V en fonction de y et par conséquent, il est impossible d'intégrer l'expression (I.34) de la croissance de la couche.

I.4 - *Régime pur d'extraction des électrons*

Le processus limitant est l'extraction des électrons par effet thermoélectronique. Tous les autres processus sont en équilibre.

La densité de courant produite par effet thermoélectronique est donnée par la formule de Richardson-Dushman :

$$i_2 = \frac{4\pi m q k^2 T^2}{h^3} \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{kT}\right) \qquad (I.35)$$

avec : m : masse de l'électron.

Le flux J_2 est donné par :

$$J_2 = \frac{i_2}{q} = \frac{4\pi m k^2 T^2}{h^3} \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{kT}\right) \qquad (I.36)$$

La croissance s'écrit :

$$\frac{dy}{dt} = J_2 V_e = \frac{4\pi m k^2 T^2}{h^3} V_e \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{kT}\right) \qquad (I.37)$$

ce qui conduit à une loi linéaire :

$$y = \frac{4\pi m k^2 T^2}{h^3} V_e \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{kT}\right) . t \qquad (I.38)$$

Cette loi, sans influence de la pression, est valable dans le cas où la vitesse est limitée par l'émission thermoélectronique.

I.5 - *Diffusion des électrons par effet Tunnel*

Le processus limitant est la diffusion par effet Tunnel. Tous les autres processus sont en équilibre.

D'après la mécanique ondulatoire, l'équation d'onde des électrons est :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E_F - E_C)\ \psi = 0 \qquad (I.39)$$

m : masse de l'électron
E_F : énergie du niveau de Fermi dans le métal
E : énergie du premier niveau dans la bande de conduction de l'oxyde.

$$\psi = A \exp + \frac{2\pi i x}{h} \sqrt{2m(E_F - E_C)} \qquad (I.40)$$

or : $E_F - E_C = - \Delta G_2$

L'expression sous le radical est négative. On peut mettre en facteur $i = \sqrt{-1}$ (I.40) devient :

$$\psi = A \exp - \frac{2\pi x}{h} \sqrt{2m\Delta G_2} \qquad (I.41)$$

La probabilité de trouver un électron dans l'oxyde

$$\psi^2 = A^2 \exp - \frac{4\pi x}{h} \sqrt{2m\Delta G_2} \qquad (I.42)$$

est une quantité finie qui décroît exponentiellement avec l'épaisseur de l'oxyde. Le flux J_2 est proportionnel à cette probabilité, soit :

$$J_2 = K \exp - \frac{y}{y_C} \qquad (I.43)$$

y_C : épaisseur limite pour permettre la diffusion par effet Tunnel.

La vitesse de croissance est donc :

$$\frac{dy}{dt} = J_2 V_e = kV_e \exp\left(-\frac{y}{y_C}\right) \qquad (I.44)$$

qui par intégration avec t=0, y=0 conduit à :

$$y = y_C \ln\left(\frac{kV_e t}{y_C} + 1\right) \qquad (I.45)$$

On a donc dans ce cas une loi logarithmique de croissance sans influence de la pression.

II - ETUDE DU MODELE DE GRIMLEY ET TRAPNELL

Grimley et Trapnell (40) reprennent essentiellement les travaux de Mott en partant de deux hypothèses :

1 - La vitesse de désorption est très petite comparée à celle de l'adsorption. Il se forme donc une couche chimisorbée saturée d'ions O^- quelles que soient la température et la pression.

2 - Il peut se former des paires neutres à l'interface gaz-oxyde.

Suivant la nature de la couche adsorbée ces deux possibilités conduisent à des lois cinétiques différentes.

II.1 - Cas d'une surface complètement recouverte d'ions créant le champ

Grimley et Trapnell supposent que la couche d'oxyde a une faible épaisseur et admettent que la charge d'espace a des effets négligeables. Compte-tenu de cette approximation, non évidente, et de l'hypothèse d'une couche saturée en ions O^- le champ E créé dans la couche est indépendant de son épaisseur. Si N est le nombre de sites d'adsorption par cm^2

de surface, Grimley et Trapnell adoptent pour E l'expression, qui avec les notations que nous utilisons, s'écrit :

$$E = - \frac{qN}{\varepsilon} = - \frac{\sigma_e}{\varepsilon} \qquad (II.1)$$

N étant de l'ordre de 10^{15}, il en résulte un champ fort.

En réalité le champ E est donné par l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{q}{\varepsilon} (C_1 - C_2) \qquad (II.2)$$

or, il vaut $\frac{\sigma_i}{\varepsilon}$ au contact du métal, les expressions générales sont donc :

- en conduction p : $E(x) = \frac{\sigma_i}{\varepsilon} + \int_y^x \frac{q}{\varepsilon} (C_1 - C_2)\, dx$

- en conduction n : $E(x) = \frac{\sigma_i}{\varepsilon} + \int_o^x \frac{q}{\varepsilon} (C_1 - C_2)\, dx$

Dans ces deux expressions la densité de charge σ_e existant à l'interface externe n'apparait pas. Son rôle est de modifier par influence la densité de charge σ_i. Ainsi si l'on admet comme Grimley et Trapnell les effets négligeables de la charge d'espace, l'expression correcte du champ E existant dans la couche est :

$$E = \frac{\sigma_i}{\varepsilon} \qquad (II.3)$$

Cette expression est identique à celle de Grimley et Trapnell puisque la condition d'électroneutralité globale impose dans ce cas :

$$\sigma_i + \sigma_e = 0 \qquad (II.4)$$

Nous ne reprendrons pas l'étude des différents régimes purs, car les résultats obtenus dans le chapitre précédent sont inchangés. On notera que le concept de processus limitant, d'après Grimley et Trapnell, est proche du régime pur défini par (37).

II.2 - *La couche adsorbée est formée de paires neutres et d'ions adsorbés.*

L'adsorption de l'oxygène sous forme d'ions O^- à la surface d'un oxyde de type p (seul cas étudié) est associée à la formation de trous positifs dans la bande de conduction de l'oxyde. Un trou positif et un ion s'attirent pour former une paire neutre. On peut donc représenter la formation de la paire neutre par :

$$\frac{1}{2} O_2 + s \rightleftarrows (O^-\text{-}s, h^+) \qquad \text{(II.5)}$$

(paire neutre)

La réaction produisant les ions O^--s est :

$$\frac{1}{2} O_2 + s \rightleftarrows O^-\text{-}s + h^+ \qquad \text{(II.6)}$$

Par ailleurs les ions O^--s sont en équilibre avec les paires neutres selon :

$$(O^-\text{-}s, h^+) \rightleftarrows O^-\text{-}s + h^+ \qquad \text{(II.7)}$$

Si l'on suppose comme Grimley et Trapnell que la concentration en trous d'électrons est donnée par la satistique de Boltzman, l'application de la loi d'action de masse aux équilibres (II.5)(II.6)(II.7) conduit à :

$$[O^-\text{-}s, h^+] = K' P_{O_2}^{1/2} [s] \qquad \text{(II.8)}$$

$$[O^-\text{-}s] = \frac{K''}{C} P_{O_2}^{1/2} [s] \exp(-\alpha) \qquad \text{(II.9)}$$

avec $\alpha = -\frac{qV}{kT}$

$$[O^-\text{-}s] = \frac{K}{C} [O^-\text{-}s, h^+] \exp(-\alpha) \qquad \text{(II.10)}$$

Nous ne reprendrons pas l'étude des différents régimes purs, car les résultats obtenus dans le chapitre précédent sont inchangés. On notera que le concept de processus limitant, d'après Grimley et Trapnell, est proche du régime pur défini par (37).

II.2 - *La couche adsorbée est formée de paires neutres et d'ions adsorbés.*

L'adsorption de l'oxygène sous forme d'ions O^- à la surface d'un oxyde de type p (seul cas étudié) est associée à la formation de trous positifs dans la bande de conduction de l'oxyde. Un trou positif et un ion s'attirent pour former une paire neutre. On peut donc représenter la formation de la paire neutre par :

$$\frac{1}{2} O_2 + s \rightleftarrows (O^- - s, h^+) \qquad \text{(II.5)}$$

(paire neutre)

La réaction produisant les ions O^--s est :

$$\frac{1}{2} O_2 + s \rightleftarrows O^- - s + h^+ \qquad \text{(II.6)}$$

Par ailleurs les ions O^--s sont en équilibre avec les paires neutres selon :

$$(O^- - s, h^+) \rightleftarrows O^- - s + h^+ \qquad \text{(II.7)}$$

Si l'on suppose comme Grimley et Trapnell que la concentration en trous d'électrons est donnée par la satistique de Boltzman, l'application de la loi d'action de masse aux équilibres (II.5)(II.6)(II.7) conduit à :

$$[O^- - s, h^+] = K' P_{O_2}^{1/2} [s] \qquad \text{(II.8)}$$

$$[O^- - s] = \frac{K''}{C} P_{O_2}^{1/2} [s] \exp(-\alpha) \qquad \text{(II.9)}$$

avec $\alpha = -\frac{qV}{kT}$

$$[O^- - s] = \frac{K}{C} [O^- - s, h^+] \exp(-\alpha) \qquad \text{(II.10)}$$

Nous ne reprendrons pas l'étude des différents régimes purs, car les résultats obtenus dans le chapitre précédent sont inchangés. On notera que le concept de processus limitant, d'après Grimley et Trapnell, est proche du régime pur défini par (37).

II.2 - *La couche adsorbée est formée de paires neutres et d'ions adsorbés.*

L'adsorption de l'oxygène sous forme d'ions O^- à la surface d'un oxyde de type p (seul cas étudié) est associée à la formation de trous positifs dans la bande de conduction de l'oxyde. Un trou positif et un ion s'attirent pour former une paire neutre. On peut donc représenter la formation de la paire neutre par :

$$\frac{1}{2} O_2 + s \rightleftarrows (O^- - s, h^+) \qquad \text{(II.5)}$$

(paire neutre)

La réaction produisant les ions O^--s est :

$$\frac{1}{2} O_2 + s \rightleftarrows O^- - s + h^+ \qquad \text{(II.6)}$$

Par ailleurs les ions O^--s sont en équilibre avec les paires neutres selon :

$$(O^- - s, h^+) \rightleftarrows O^- - s + h^+ \qquad \text{(II.7)}$$

Si l'on suppose comme Grimley et Trapnell que la concentration en trous d'électrons est donnée par la satistique de Boltzman, l'application de la loi d'action de masse aux équilibres (II.5)(II.6)(II.7) conduit à :

$$[O^- - s, h^+] = K' P_{O_2}^{1/2} [s] \qquad \text{(II.8)}$$

$$[O^- - s] = \frac{K''}{C} P_{O_2}^{1/2} [s] \exp(-\alpha) \qquad \text{(II.9)}$$

avec $\alpha = -\frac{qV}{kT}$

$$[O^- - s] = \frac{K}{C} [O^- - s, h^+] \exp(-\alpha) \qquad \text{(II.10)}$$

Nous ne reprendrons pas l'étude des différents régimes purs, car les résultats obtenus dans le chapitre précédent sont inchangés. On notera que le concept de processus limitant, d'après Grimley et Trapnell, est proche du régime pur défini par (37).

II.2 - *La couche adsorbée est formée de paires neutres et d'ions adsorbés.*

L'adsorption de l'oxygène sous forme d'ions O^- à la surface d'un oxyde de type p (seul cas étudié) est associée à la formation de trous positifs dans la bande de conduction de l'oxyde. Un trou positif et un ion s'attirent pour former une paire neutre. On peut donc représenter la formation de la paire neutre par :

$$\frac{1}{2} O_2 + s \rightleftarrows (O^- - s, h^+) \qquad \text{(II.5)}$$

(paire neutre)

La réaction produisant les ions O^--s est :

$$\frac{1}{2} O_2 + s \rightleftarrows O^- - s + h^+ \qquad \text{(II.6)}$$

Par ailleurs les ions O^--s sont en équilibre avec les paires neutres selon :

$$(O^- - s, h^+) \rightleftarrows O^- - s + h^+ \qquad \text{(II.7)}$$

Si l'on suppose comme Grimley et Trapnell que la concentration en trous d'électrons est donnée par la satistique de Boltzman, l'application de la loi d'action de masse aux équilibres (II.5)(II.6)(II.7) conduit à :

$$[O^- - s, h^+] = K' P_{O_2}^{1/2} [s] \qquad \text{(II.8)}$$

$$[O^- - s] = \frac{K''}{C} P_{O_2}^{1/2} [s] \exp(-\alpha) \qquad \text{(II.9)}$$

avec $\alpha = -\frac{qV}{kT}$

$$[O^- - s] = \frac{K}{C} [O^- - s, h^+] \exp(-\alpha) \qquad \text{(II.10)}$$

Nous avons par ailleurs :

$$[s] = N - [O^{-}\text{-}s,h^{+}] - [O^{-}\text{-}s] \qquad (II.18)$$

qui conduit en combinant (II.8)(II.9)(II.10)(II.17) à :

$$\Theta \left[1 + P_{O_2}^{1/2} K' + P_{O_2}^{1/2} \frac{K''e^{-\alpha}}{C}\right] = P_{O_2}^{1/2} \frac{K''}{C} e^{-\alpha} \qquad (II.19)$$

L'hypothèse (1),faite au début, entraine que le nombre de sites libres est négligeable, c'est à dire que :

$$K' P_{O_2}^{1/2} + \frac{K''}{C} P^{1/2} \exp(-\alpha) >> 1 \qquad (II.20)$$

(II.19) devient alors :

$$\Theta \left[1 + Ke^{-\alpha}\right] = Ke^{-\alpha} \qquad (II.21)$$

soit d'après (II.17) :

$$\alpha \left[1 + Ke^{-\alpha}\right] = K \frac{y}{\lambda} e^{-\alpha} \qquad (II.22)$$

La condition (II.20) revient à considérer que K' et K" sont deux grandeurs infiniment grandes, leur rapport gardant d'après (II.11) une quantité finie K.

Nous nous proposons d'étudier l'influence de l'existence des paires neutres sur les expressions des lois cinétiques en considérant le champ indépendant de l'épaisseur de la couche d'oxyde (hypothèse de Grimley et Trapnell).

II.2.1 - <u>La création de la lacune métallique (réaction externe) est le processus limitant</u>

A l'interface externe, nous avons :

$$O^{-}\text{-}s \rightarrow <O^{2-}>_{2-}^{o} + 2 <>_{+}^{-} + h^{+} + s \qquad (II.23)$$

En négligeant,avec Grimley et Trapnell, la réaction inverse :

$$v_e = k_e \left[O^- - s\right] \qquad (II.24)$$

$$v_e = k_e . \Theta . N \qquad (II.25)$$

Θ étant fonction du potentiel V. La croissance de la couche est donc donnée par :

$$\frac{dy}{dt} = k_e V_e \frac{\alpha\lambda}{y} N \qquad (II.26)$$

Les lacunes étant créées au voisinage des ions O^--s, il est nécessaire de tenir compte de l'influence du champ électrique existant dans la couche de sorption sur l'énergie d'activation de ce processus. Il n'est pas évident, a priori, que ce champ soit identique à celui qui est établi dans la couche comme l'admettent Grimley et Trapnell. De ce fait, l'expression qu'ils retiennent pour la croissance de la couche :

$$\frac{dy}{dt} = k \frac{\lambda\alpha}{y} \exp \frac{a'\alpha}{2y} \qquad (II.27)$$

$$k = N V_e \nu \exp \left(- \frac{A_1}{kT}\right)$$

ne nous parait pas démontrée et dans les conditions actuelles de nos connaissances, il nous est impossible de proposer une expression générale de la vitesse et par conséquent de la loi cinétique.

II.2.2 - Diffusion

1) - En supposant que la vitesse de diffusion des lacunes est proportionnelle au champ électrique c'est à dire que

$$\frac{1}{2} q a E << kT \qquad (II.28)$$

ou $$2y >> a\alpha \qquad (II.29)$$

ou encore $$\Theta << \frac{2\lambda}{a} \qquad (II.29')$$

l'expression du flux, d'après Grimley et Trapnell dans le cas de Cu_2O, conduit à :

$$y \frac{dy}{dt} = D_i V_e \left[< >_+^-\right] \left(\frac{\alpha e^{\alpha}}{e^{\alpha}-1}\right) \qquad \text{(II.30)}$$

La concentration en lacune est imposée par l'équilibre :

$$\frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows <O^{2-}>_{2-}^{o} + 2< >_+^- + 2h^+ \qquad \text{(II.31)}$$

soit : $$\left[< >_+^-\right] = P_{O_2}^{1/4} \frac{\Gamma^{1/2}}{C} e^{-\alpha} \qquad \text{(II.32)}$$

Γ : constante d'équilibre de (II.31)

(II.30) devient compte-tenu de (II.32) :

$$y \frac{dy}{dt} = k' \left(\frac{\alpha}{e^{\alpha}-1}\right) \qquad \text{(II.33)}$$

$$k' = D_i V_e P_{O_2}^{1/4} \frac{\Gamma^{1/2}}{C}$$

Deux cas sont à envisager :

a) - $\alpha << 1$

Un développement en série de (II.33) conduit à :

$$y \frac{dy}{dt} = k' \qquad \text{(II.34)}$$

L'intégration de (II.34) avec t=0, y=0, est :

$$y^2 = 2k't \qquad \text{(II.35)}$$

La cinétique d'oxydation est parabolique.

b) - $exp\ \alpha >> 1$

L'expression (II.33) devient :

$$y \frac{dy}{dt} = k' \alpha e^{-\alpha} \qquad \text{(II.36)}$$

Comme (II.29) impose que $\underline{\theta << 1}$, (II.21) montre $Ke^{-\alpha} << 1$. L'équation (II.22) se réduit à :

$$\alpha = K \left(\frac{y}{\lambda}\right) e^{-\alpha} \qquad \text{(II.37)}$$

donc :

$$\frac{dy}{dt} = k' \cdot \frac{\lambda}{K} \cdot \left(\frac{\alpha}{y}\right)^2 \qquad \text{(II.38)}$$

D'autre part, pour $\underline{\theta << 1}$, la couche de sorption est essentiellement constituée de paires neutres. Le potentiel varie donc très peu avec y. L'intégration de (II.38) conduit à une loi cubique :

$$y^3 = 3\, k' \frac{\lambda}{K} \alpha^2\, t \qquad \text{(II.39)}$$

2) - Pour des couches d'oxyde très minces, la vitesse est :

$$v = v' \left(\frac{kT}{qa}\right) \exp\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \qquad \text{(II.40)}$$

soit en remplaçant E par sa valeur $-\frac{V}{y}$:

$$v = v' \left(\frac{kT}{qa}\right) \exp\left(-\frac{qaV}{2kTy}\right) \qquad \text{(II.41)}$$

avec v' : vitesse dans un champ peu intense.

Dans ce cas θ n'est certainement pas << 1.

La croissance de la couche, en supposant que la diffusion se fasse sous l'action du champ uniquement, est :

$$\frac{dy}{dt} = V_e\, v \left| < > \right|_+^- \qquad \text{(II.42)}$$

La concentration en lacunes est donnée par (II.32), donc :

$$\frac{dy}{dt} = V_e\, v \left(\frac{kT}{qa}\right) P_{O_2}^{1/4} \frac{\Gamma^{1/2}}{C} \exp(-\alpha) \exp\left(\frac{\alpha a}{2y}\right) \qquad \text{(II.43)}$$

$$\frac{dy}{dt} = V_e\, v \left(\frac{kT}{qa}\right) P_{O_2}^{1/4} \frac{\Gamma^{1/2}}{C} \exp\left[-\alpha \left(1 - \frac{a}{2y}\right)\right] \qquad \text{(II.44)}$$

Comme (II.29) impose que $\Theta << 1$, (II.21) montre $Ke^{-\alpha} << 1$. L'équation (II.22) se réduit à :

$$\alpha = K \left(\frac{y}{\lambda}\right) e^{-\alpha} \qquad \text{(II.37)}$$

donc :

$$\frac{dy}{dt} = k' \cdot \frac{\lambda}{K} \cdot \left(\frac{\alpha}{y}\right)^2 \qquad \text{(II.38)}$$

D'autre part, pour $\Theta << 1$, la couche de sorption est essentiellement constituée de paires neutres. Le potentiel varie donc très peu avec y. L'intégration de (II.38) conduit à une loi cubique :

$$y^3 = 3\, k' \frac{\lambda}{K} \alpha^2\, t \qquad \text{(II.39)}$$

2) - Pour des couches d'oxyde très minces, la vitesse est :

$$v = v' \left(\frac{kT}{qa}\right) \exp\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \qquad \text{(II.40)}$$

soit en remplaçant E par sa valeur $-\frac{V}{y}$:

$$v = v' \left(\frac{kT}{qa}\right) \exp\left(-\frac{qaV}{2kTy}\right) \qquad \text{(II.41)}$$

avec v' : vitesse dans un champ peu intense.

Dans ce cas Θ n'est certainement pas << 1.

La croissance de la couche, en supposant que la diffusion se fasse sous l'action du champ uniquement, est :

$$\frac{dy}{dt} = V_e\, v \left| < >_+^- \right| \qquad \text{(II.42)}$$

La concentration en lacunes est donnée par (II.32), donc :

$$\frac{dy}{dt} = V_e\, v \left(\frac{kT}{qa}\right) P_{O_2}^{1/4} \frac{\Gamma^{1/2}}{C} \exp(-\alpha) \exp\left(\frac{\alpha a}{2y}\right) \qquad \text{(II.43)}$$

$$\frac{dy}{dt} = V_e\, v \left(\frac{kT}{qa}\right) P_{O_2}^{1/4} \frac{\Gamma^{1/2}}{C} \exp\left[-\alpha \left(1 - \frac{a}{2y}\right)\right] \qquad \text{(II.44)}$$

Comme (II.29) impose que $\underline{\Theta << 1}$, (II.21) montre $Ke^{-\alpha} << 1$. L'équation (II.22) se réduit à :

$$\alpha = K \left(\frac{y}{\lambda}\right) e^{-\alpha} \qquad \text{(II.37)}$$

donc :

$$\frac{dy}{dt} = k' \cdot \frac{\lambda}{K} \cdot \left(\frac{\alpha}{y}\right)^2 \qquad \text{(II.38)}$$

D'autre part, pour $\underline{\Theta << 1}$, la couche de sorption est essentiellement constituée de paires neutres. Le potentiel varie donc très peu avec y. L'intégration de (II.38) conduit à une loi cubique :

$$y^3 = 3\, k' \frac{\lambda}{K} \alpha^2\, t \qquad \text{(II.39)}$$

2) - Pour des couches d'oxyde très minces, la vitesse est :

$$v = v' \left(\frac{kT}{qa}\right) \exp\left(\frac{qaE}{2kT}\right) \qquad \text{(II.40)}$$

soit en remplaçant E par sa valeur $-\frac{V}{y}$:

$$v = v' \left(\frac{kT}{qa}\right) \exp\left(-\frac{qaV}{2kTy}\right) \qquad \text{(II.41)}$$

avec v' : vitesse dans un champ peu intense.

Dans ce cas Θ n'est certainement pas << 1.

La croissance de la couche, en supposant que la diffusion se fasse sous l'action du champ uniquement, est :

$$\frac{dy}{dt} = V_e\, v \left| < > \bar{}_+ \right| \qquad \text{(II.42)}$$

La concentration en lacunes est donnée par (II.32), donc :

$$\frac{dy}{dt} = V_e\, v \left(\frac{kT}{qa}\right) P_{O_2}^{1/4} \frac{\Gamma^{1/2}}{C} \exp(-\alpha) \exp\left(\frac{\alpha a}{2y}\right) \qquad \text{(II.43)}$$

$$\frac{dy}{dt} = V_e\, v \left(\frac{kT}{qa}\right) P_{O_2}^{1/4} \frac{\Gamma^{1/2}}{C} \exp\left[-\alpha \left(1 - \frac{a}{2y}\right)\right] \qquad \text{(II.44)}$$

En tenant compte de :

$$V = - Ey = - \frac{\sigma_i}{\varepsilon} y$$

Cette expression peut s'écrire en fonction de la densité σ_i

$$\frac{dy}{dt} = V_e v \left(\frac{kT}{qa}\right) P_{O_2}^{1/4} \frac{\Gamma^{1/2}}{C} \exp\left(- \frac{q\sigma_i y}{\varepsilon kT}\right) \exp\left(\frac{qa}{2kT} \frac{\sigma_i}{\varepsilon}\right) \qquad (II.45)$$

Si Θ est constant et en particulier pour $\Theta=1$, σ_i est constant et l'intégration de (II.45) avec $t=0$, $y=0$ conduit à la loi logarithmique :

$$y = \frac{\varepsilon kT}{q\sigma_i} \operatorname{Ln} \beta t + \frac{a}{2} \qquad (II.46)$$

$$\text{avec : } \beta = \frac{\sigma_i}{\varepsilon} V_e \frac{v}{a} P_{O_2}^{1/4} \frac{\Gamma^{1/2}}{C}$$

II.2.3 - Destruction de la lacune (réaction interne)

Le processus limitant est la réaction qui a lieu à l'interface interne :

$$< >_+^- + h^+ + Cu \rightarrow <Cu^+>_+^O \qquad (II.47)$$

Tous les autres processus sont à l'équilibre.

Or : $\operatorname{grad} \tilde{\mu}_1 = 0$

$\operatorname{grad} \tilde{\mu}_2 = 0$

ce qui entraîne que le produit $\left[< >_+^-\right].\left[h^+\right]$ est constant dans la couche et d'après (II.32) on a :

$$\left[(< >_+^-).(h^+)\right]_o = \left[(< >_+^-).(h^+)\right]_y = \Gamma^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \qquad (II.48)$$

La vitesse du processus interne est donc :

$$v_i = k_i \Gamma^{1/2} P_{O_2}^{1/4} \qquad (II.49)$$

La constante k_i dépend du champ électrique et si on admet avec Grimley et Trapnell qu'il s'agit du champ E dans la couche, on a :

$$\frac{dy}{dt} = N\, V_e\, \nu a'\, \exp\left(-\frac{A_1}{kT}\right) \exp\left(\frac{qa'E}{2kT}\right) \Gamma^{1/2}\, P_{O_2}^{1/4} \qquad \text{(II.50)}$$

avec : N : nombre par cm^2 d'atome de Cu à la surface du métal

ν : fréquence de vibration

$E = \frac{\sigma_i}{\epsilon}$

Pour Θ constant, σ_i est constant et l'intégration de (II.50) conduit à une loi cinétique linéaire.

En fait, comme à l'interface externe, il n'est pas évident que le champ E qui intervient pour modifier k_i soit celui régnant dans la couche d'oxyde. Dans ces conditions, nous ne donnerons pas l'expression littérale de l'épaisseur de la couche en fonction du temps.

En conclusion, ce travail, malgré certaines lacunes, se veût avant tout une mise au point sur les deux modèles fréquemment cités dans la littérature.

Aux interfaces, cette étude fait apparaître l'existence d'une chute de potentiel. Pour l'instant nous n'avons pas de traitement mathématique approprié pour résoudre ce problème. Il nous semble cependant qu'un traitement numérique des équations générales du système permet d'éviter de faire la distinction classique entre les théories relatives aux couches épaisses et celles relatives aux couches minces.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - J.P. SANTON, Thèse Grenoble, 1965

(2) - L. HACKSPILL, Bull. Soc. Chim. 9, 1911, p. 446

(3) - I.M. KOLTOFF and R. BELCHER, Volumetric Analysis pp. 297 F, vol. III, Interscience, New-York, 1957

(4) - H.N. GILBERT, Chem. and Eng. News 26, 1948, p. 2604

(5) - T.E. THORPE, Dictionnary of Applied Chemistry 4th. Ed., X. Longmans, 1950

(6) - P. PASCAL, Traité de Chimie Minérale II, Masson Cie, Paris, 1966, p. 226

(7) - C.E.H. BAWNS et A.G. EVANS, Trans. Faraday Soc. 33, 1937, p. 1580

(8) - Ph. TOUZAIN, F. AYEDI et J. BESSON, C.R. Acad. Sc. 274, Série C, 1972, p. 669

(9) - G.Wm. THOMSON, E. GARELIS, Physical and Thermodynamic properties of sodium. Sodium its manufacture, properties and uses, p. 400, New-York, Reinhold Publishing Corp. 1956

(10) - Ph. TOUZAIN, Rapport C.E.A. R 3301, 1967
Thèse Grenoble, 1967

(11) - M. RENAUD, Thèse Grenoble, 1967

(12) - Fiche ASTM n° 1.850

(13) - " " 1.1173

(14) - " " 3.0933

(15) - " " 5.0631

(16) - U.R. EVANS, Reviews of pure and Applied Chemistry, Vol. 5(1), 1955

(17) - GAY LUSSAC,THENARD, Recherches physicochimiques 1, 1811

(18) - R. HULTERGREEN, R. LON, Ph. ANDERSON, Selected Values of Thermodynamics properties of Metals and Alloys. John Willey and Sons Inc. 1963

(19) - H. MOISSAN, C.R. Acad. Sc. 135, 1902, p. 647

(20) - M. CAILLET, Thèse Grenoble 1963

(21) - P. SARRAZIN, Thèse Grenoble 1968

(22) - L. ROUGEOT, C.R. Acad. Sc. 222, 1946, p. 1497

(23) - H. OSTERTAG et Y. CHASSIN, C.R. Acad. Sc. 242, 1956, p. 1732

(24) - K. KRZESZ, Brit Patent 786, 212-Nov. 13, 1957
CA 52, 763 Lh, 1958

(25) - W.P. WANG, K.S. CHIA, Chemistry (Taipei) 1960, p. 29
CA 55, 2327 h, 1961

(26) - R.G. RINKER, S. LYNN, I and EC product research and Development 8(4) 1969, p. 338

(27) - F. ISHIKAWA, N. WATANABA, Bull. Inst. Phy. Chem. Research 16, 1937, p. 798

(28) - Souren Z. AVEDIKIAN, U.SP 2.576769, 27-11-1951

(29) - H.H. HOHN, E. CHIZZOLA, H. NEDWEED, Z. Anorg. Chem. 275, 1954, p. 32

(30) - Ph. TOUZAIN, F. AYEDI, C.R. Acad. Sc. 274, série C, 1972, p. 1911

(31) - J.D. DUNITZ, Acta Cryst. 9, 1956, p. 579

(32) - J.D. HANAWALD, RINN et FREVEL, Ind. Eng. Chem. (Analyst. Ed.) 10, 1938, p. 457

(33) - Fiche ASTM n° 50653

(34) - J. BESSON, J. Chim. Phys. 62, 1965, p. 937

(35) - N.F. MOTT, Trans. Far. Soc. 36, 1940, p. 472

(36) - N.F. MOTT, Trans. Far. Soc. 35, 1939, p. 1175

(37) - J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN et M. SOUSTELLE, J. Chim. Phys. 116, 1966, p. 1049

(38) - N.F. MOTT et N. CABRERA, Rep. Prog. Phys. 12, 1948,p.163

(39) - P. SARRAZIN, J. BESSON, J. Chim. Phys. 70, 1973, p. 27

(40) - T.B. GRIMLEY, B.M.W. TRAPNELL, Proc. Roy. Soc. (A), 1956, 405

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

Chapitre I - GENERALITES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Généralités 2
II - Préparation des matières premières..... 3
III - Appareillage pour l'étude cinétique..... 4
IV - Etude des produits formés

Chapitre II - ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION DES METAUX ALCALINS PAR LE DIOXYDE DE SOUFRE ANHYDRE.

I - Le sodium 9
II - Le potassium 16
III - Le césium 24

Chapitre III - ETUDE CINETIQUE DE L'OXYDATION DES AMALGAMES DES METAUX ALCALINS PAR LE DIOXYDE DE SOUFRE ANHYDRE.

I - L'amalgame de sodium 25
II - L'amalgame de potassium 30

RESUME et CONCLUSIONS GENERALES 33

Annexe I - DIAGRAMME DE POUDRE DU TETRAOXODISULFATE (III) DE DISODIUM..... 35

Annexe II - 40

I - Etude des différents régimes purs à partir du modèle de Mott et Cabrera 41
II - Etude du modèle de Grimley et Trapnell 54

BIBLIOGRAPHIE..... 64

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale